Die Ketoreduktinsäure

---

von

Herbert Friedrich

aus Bad Groß-Ullersdorf

1966

1966 № 83

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535727_0054

Die K e t o r e d u k t i n s ä u r e

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Herbert F r i e d r i c h
aus Bad Groß-Ullersdorf

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität
Erlangen-Nürnberg

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Februar 1966
Dekan: Universitätsprofessor Dr. E.Wirth
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G.Hesse
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H.J.Bestmann

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Gerhard H e s s e spreche ich für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit, sowie für seine freundliche Unterstützung meinen aufrichtigen Dank aus.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil

	Zusammenfassung	1
1	Einleitung	2
2	Bisherige Wege zum Cyclopentandion	3
	21 Esterkondensation	3
	22 SeO_2 - Oxydation	4
	23 Oxydation mit $FeCl_3$	4
3	Chlorierung von Cyclopentanon	5
	31 Chlorierung mit 1 Mol Chlor	5
	32 Die Weiterchlorierung des α-Chlorcyclopentanons	6
	33 Chlorierung mit 3 Mol Chlor	9
	34 Strukturaufklärung und Diskussion der Ergebnisse	12
4	Darstellung der Bromcyclopentandione	14
	41 Versuche, höher bromierte Verbindungen herzustellen	21
5	Strukturnachweis der Bromverbindungen	23
	51 Reaktion mit Ketonreagenzien	23
	52 Reaktionen an der enolischen Hydroxylgruppe	24
	53 Oxydation	24
6	Die Verseifung der Bromverbindungen	32
	61 Verseifung in basischem Medium	33
	62 Verseifung in neutralem Medium	34
	63 Verseifung in saurem Medium	35
7	Strukturbeweis der von uns erhaltenen Produkte	36
	71 Reduktinsäure	36
	72 Ketoreduktinsäure	37
8	Das Redoxpotential	39

Experimenteller Teil

1	Darstellung von α-Acetoxycyclopentanon	41
2	Darstellung von Cyclopentandionenolacetat	42
3	Darstellung von Cyclopentandion-1,2	44
	31 Verseifung in CH_3OH	44
	32 Verseifung in H_2O	45
4	Darstellung von 3-Chlorcyclopenten-2 ol-2 on-1	47
5	Darstellung von 3-Bromcyclopenten-2 ol-2 on-1	48
	51 Aus α-Acetoxycyclopentanon	48
	52 Aus Cyclopentandionenolacetat	49
	53 Aus Cyclopentandion-1,2	50
6	Darstellung von 3,5-Dibrom-cyclopenten-2 ol-2 on-1	53
	61 Aus α-Acetoxycyclopentanon	53
	62 Aus Cyclopentandionenolacetat	54
	63 Aus 3-Bromcyclopenten-2 ol-2 on-1	54
7	Darstellung von 3,5,5-Tribrom-cyclopenten-2 ol-2 on-1	56
	71 Aus α-Acetoxycyclopentanon	56
	72 Aus Cyclopentandionenolacetat	57
	73 Aus 3-Bromcyclopenten-2 ol-2 on-1	57
8	Oxydation von 3-Bromcyclopenten-2 ol-2 on-1	61
9	Darstellung von 3-Brom-2-methoxy-cyclopenten-2 on-1	61
	91 Darstellung des Semicarbazons von 3-Brom-2-methoxycyclopenten-2 on-1	62
10	Darstellung von 2-Methoxy-3,5-dibrom-cyclopenten-2 on-1	63
11	Darstellung von 2-Methoxy-3,5,5-tribrom-cyclopenten-2 on-1	64
12	Darstellung von Reduktinsäure	64
13	Darstellung von Ketoreduktinsäure	66
	Allgemeine Bemerkungen	69
	Literaturverzeichnis	70

Theoretischer Teil

Zusammenfassung

Im Cyclopentandion-1,2 lassen sich 3 Wasserstoffatome durch Halogen ersetzen. Bei der Bromierung entstehen nacheinander Mono-, Di- und Tribromcyclopentandion, die alle einfach enolisiert sind.
Die Strukturen dieser Verbindungen wurden aufgeklärt. Bei der Oxydation geben diese Verbindungen nicht α-Ketoglutarsäure, sondern Bernsteinsäure, Fumar- und Bromfumarsäure. Gerade diese HBr-Abspaltung hat die Konstitutionsaufklärung sehr erschwert.

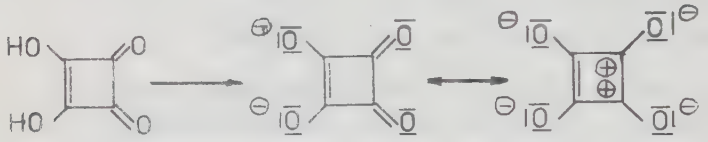
Bei der Verseifung liefert die Monobromverbindung Reduktinsäure, die Tribromverbindung Ketoreduktinsäure. Die Eigenschaften dieses neuen aci-Reduktons werden beschrieben.
Die Dibromverbindung müßte Hydroxyreduktinsäure liefern, doch konnten wir noch kein reines Verseifungsprodukt fassen.

Bromiert wurde nicht Cyclopentandion, sondern anfangs α-Acetoxycyclopentanon, dessen Synthese wir vereinfachen konnten, später Cyclopentandionenolacetat, für welches wir eine einfache Synthese ausarbeiteten.
Mit diesem Derivat legen wir eine neue Verbindung vor, die leicht und in sehr guter Ausbeute zugänglich, sich anstelle des Cyclopentandions einsetzen läßt.

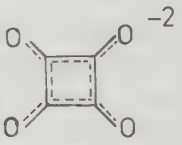
Eine neue, 2-stufige Reduktinsäure-Synthese aufzustellen schlug fehl.
Chloriert man Cyclopentanon mit 3 Mol Chlor und setzt dann mit Natriumacetat um, so erhält man in einer Stufe Chlorcyclopentandion und nicht das Diacetat einer Iso-Reduktinsäure.

1 Einleitung

Aus der Reihe der ringhomologen Reduktone ist das Redukton des 4-Rings noch nicht beschrieben. Dagegen kennt man die Quadratsäure I [1].
Das Di-Anion II der Quadratsäure ist nach Untersuchungen von J.D. Park, S. Cohen, J.R. Lacher[2] aromatisch und weist eine planare, symmetrische Struktur auf[3].



I IIa IIb



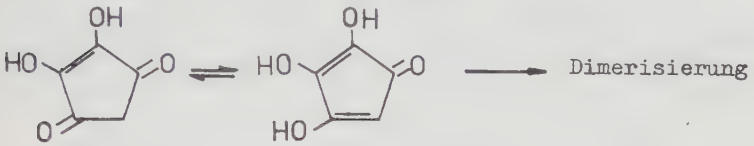
II

Eine homologe Verbindung der 6-Ring-Reihe ist nach W. Mayer und R. Weiss[4] aus Apionol III zu erhalten.

III IV

Man kann beide Verbindungen ineinander umlagern, be-

obachtet aber unter Normalbedingungen keine Gleichgewichtseinstellung.
Die Quadratsäure ist kein Redukton. Apionol III und 1,4-Diketo-2,3-dihydroxycyclohexen-2 reduzieren sofort Tillmans Reagenz, Silbernitrat und Jod in saurer Lösung.
Das fehlende Zwischenglied der 5-Ring-Reihe, die Ketoreduktinsäure V kann kein aromatisches System wie die beiden Homologen ausbilden.



V VI

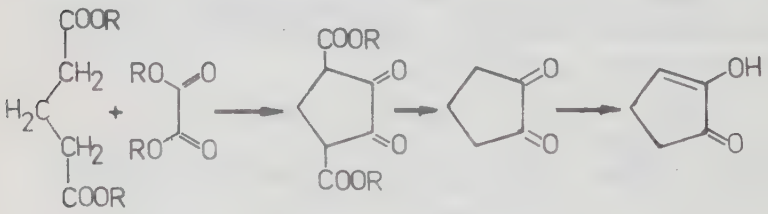
Andererseits interessierten wir uns dafür, wie weit das Reduktinsäuresystem durch eine neu hinzukommende Ketogruppe beeinflußt würde.
Es war durchaus fraglich, ob diese Verbindung existenzfähig sei. Eine Enolisation V ⟶ VI würde ein Trihydroxycyclopentadienon liefern, das sich sofort nach einer Diels-Alder-Reaktion dimerisieren müßte[5].

All diese Fragen ließen uns nach Möglichkeiten suchen, diese Verbindung herzustellen. Die Verseifung von Chlorcyclopentandion liefert Reduktinsäure.
Ein geeignetes Trichlor- oder Tribromcyclopentandion müßte die Ketoreduktinsäure liefern.

2 Bisherige Wege zum Cyclopentandion (Cyclopenten-2 ol-2 on-1)

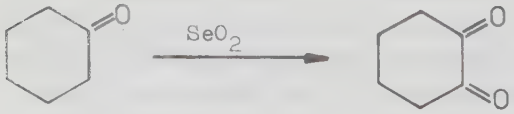
21 W. Dieckmann[6] kondensiert Glutarsäurediäthylester mit Oxalester und erhält Cyclopentandion-1,2-dicarbonsäure-3,5-diäthylester IX in ca. 60 %iger Ausbeute.

Die Verseifung und Decarboxylierung liefert Cyclopentandion X ebenfalls in ca. 60 %iger Ausbeute[7]. In günstigsten Fällen erhält man also aus Glutarester nur ca. 40 % Cyclopenten-2 ol-2 on-1. Deswegen ist diese Methode zur Herstellung größerer Mengen Cyclopenten-2 ol-2 on-1 nur bedingt anwendbar.



VII VIII IX Xa X

2. H.L. Riley, J.F. Morey und N.A.Ch. Friend[8] oxydieren Cyclohexanon mit SeO_2 zu Cyclohexandion-1,2 XII.

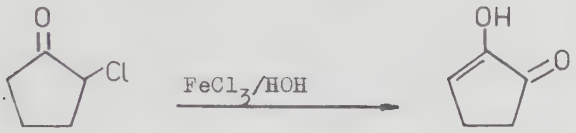


XI XII

Diese Methode liefert aus Cyclopentanon nur 7 % Cyclopenten-2 ol-2 on-1, ist also zur Gewinnung von Cyclopenten-2 ol-2 on-1 vollkommen ungeeignet.

23 2-Chlorcyclopentanon läßt sich mit $FeCl_3$ in wässriger Lösung zu Cyclopenten-2 ol-2 on-1 oxydieren. Die Ausbeute beträgt 81 %[9].
Zwar ist nach dieser Methode Cyclopenten-2 ol-2 on-1 gut zugänglich, aber die Chlorierung des Cyclopentanons, wie sie A. Kötz u. Mitarb.[10] und M.S. Newmann[11] be-

schreiben, liefert Chlorcyclopentanon in unzureichenden Ausbeuten.



XIII X

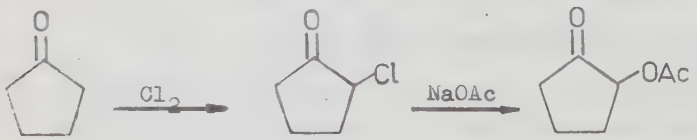
Daher mußte zuerst die Chlorierung des Cyclopentanons genau untersucht werden. Ferner sollte eine Methode gefunden werden, die nur wenig oder gar keine Nebenprodukte liefert.

3 Die Chlorierung von Cyclopentanon

31 Die Chlorierung mit 1 Mol Chlor

Die auf A. Kötz u. Mitarb.[10] zurückgehende Methode, Cyclopentanon in Wasser zu chlorieren, verläuft sehr unübersichtlich und führt, oft nicht reproduzierbar[12], zu unerwünschten Nebenprodukten, welche zum Teil von H.W. Wanzlick und G. Gollmer[13] aufgeklärt werden konnten.
Der Hauptnachteil dieser Methode ist die unzureichende Dosierungsmöglichkeit des Chlors. Strömungsmessung oder Messung der Gewichtszunahme der Reaktionslösung müssen bei derartigen Laboratoriumsansätzen immer ungenau sein.
Weit aussichtsreicher war ein Verfahren, das F. Ramirez u. Mitarb.[14] angeben. Sie chlorieren Cyclopentanon mit einer Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff. Eine genau bekannte Lösung von Chlor im (organischen) Lösungsmittel ist jeder anderen Dosierung überlegen. Diese Methode haben wir weiter ausgearbeitet.

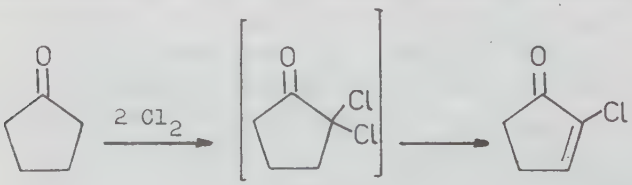
Versetzt man Cyclopentanon mit einer Lösung von Chlor in CCl_4, so erhält man bei 4 - 7° Chlorcyclopentanon in guter Ausbeute. Bei höheren Temperaturen bilden sich neben dem gewünschten Produkt mehr oder weniger höher chlorierte Verbindungen. Diese engen Temperaturgrenzen sind nur bei kleinen und kleinsten Ansätzen exakt einzuhalten.
Arbeitet man aber in Eisessig als Lösungsmittel, dann entsteht α-Chlorcyclopentanon ohne Nebenprodukte. Die Reaktionstemperatur darf dabei bis zu 50° ansteigen. Das sind Bedingungen, unter denen eine zügige Chlorierung erfolgt. Das entstandene Chlorcyclopentanon haben wir nicht isoliert, sondern mit Natriumacetat in Eisessig zum α-Acetoxycyclopentanon weiter umgesetzt.



XIV XIII XV

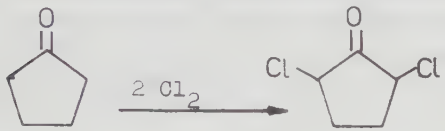
32 Die Weiterchlorierung des α-Chlorcyclopentanons

Mit dieser Reaktionsführung mußte es auch gelingen, höher chlorierte Produkte herzustellen.
H.W. Wanzlick u. G. Gollmer[13] fanden bei der Chlorierung in Wasser ein Nebenprodukt, das sie als 2-Chlorcyclopenten-2 on-1 XVI identifizieren konnten.



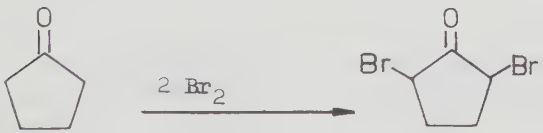
XIV XVII XVI

2-Chlorcyclopenten-2 on-1 könnte aus 2,2-Dichlorcyclopentanon-1 durch HCl-Abspaltung entstehen. Allerdings fanden die Autoren keine Anzeichen für die vorübergehende Existenzfähigkeit dieser Verbindung. Trotzdem muß man annehmen, daß die Chlorierung unter diesen Bedingungen zum 2,2-Dichlorcyclopentanon-1 führt. Eine andere Möglichkeit wäre die Chlorierung zum 2,5-Dichlorcyclopentanon-1.



XIV XVIII

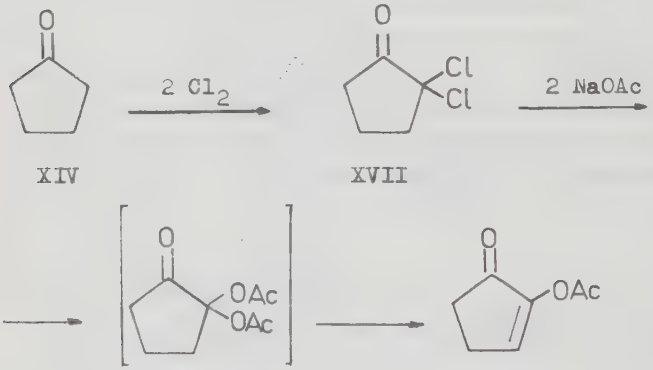
Ping-Yuan Yeh u. mitarb.[15] bromierten Cyclopentanon in Eisessig und erhielten bei 7 - 10° 2,5-Dibromcyclopentanon in 81 %iger Ausbeute.



XIV XIX

Es war also nicht vorauszusehen, welches Produkt bei Weiterchlorierung nach unserer Methode entstehen, bzw. welche Gemische anfallen würden.
Da ein hoher chloriertes Cyclopentanon sehr unbeständig sein würde, war es zweckmäßig, auch hier sofort mit Natriumacetat umzusetzen. Eine Trennung der Acetate war sicher einfacher als eine Destillation der reaktionsfähigen Chlorketone.
Wir versetzten also ein Mol Cyclopentanon mit einer Lösung von 2 Mol Chlor in Eisessig, gaben 4 Mol Na-

triumacetat zu und konnten in 80 %iger Ausbeute ein einheitlich destillierendes Produkt isolieren.
Die Chlorierung unter diesen Bedingungen führt zum Acetat des Cyclopenten-2 ol-2 on-1. Wir haben zwar nie ein Zwischenprodukt isoliert, glauben aber an folgenden Reaktionsweg:
Zunächst entsteht das 2,2-Dichlorcyclopentanon, das mit Natriumacetat zum Diacetat des Cyclopentandion-hydrates umsetzt. Derartige Ketonhydratdiacetate sind im allgemeinen unbeständig, spalten Essigsäure ab und liefern Enolacetate.



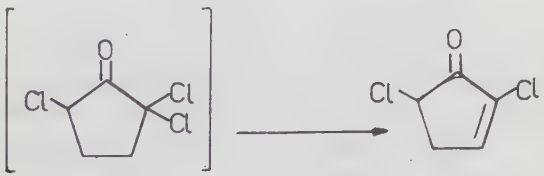
XIV XVII XX XXI

Wir müssen annehmen, daß das 2,2-Dichlorcyclopentanon unter diesen Bedingungen stabil ist[13], denn 2-Chlorcyclopenten-2 on-1, das durch HCl-Abspaltung aus der Dichlorverbindung entstenen kann, reagiert nach H.W. Wanzlick[13] nicht mit Natriumacetat.
Da ein Zwischenprodukt nicht isoliert wird, kann man diese Methode als "Eintopfverfahren" ansprechen, das vom Cyclopentanon in einer Stufe in die Cyclopentandion-Reihe führt. Die Ausbeuten sind, gemessen an den

anderen Verfahren, ausgezeichnet, doch sei ein Nachteil dieser Methode nicht verschwiegen. Da sich in 1 l Eisessig nur etwa 1 Mol Chlor löst, muß man, um größere Mengen Dion herzustellen, unverhältnismäßig viel Lösungsmittel aufwenden, das nicht vollständig zurückgewonnen werden kann. Zum anderen braucht man zur Neutralisation des entstandenen Chlorwasserstoffs und zur Umsetzung zum Acetat pro Mol Cyclopentanon (84 g) 4 Mol Natriumacetat (328 g). Aus diesen Mengen Salz läßt sich das Reaktionsprodukt nicht vollständig isolieren. Trotz dieser Nachteile ist unsere Methode der derzeit einfachste und ergiebigste Weg zum Cyclopenten-2 ol-2 on-1.

33 Umsetzung mit 3 Mol Chlor

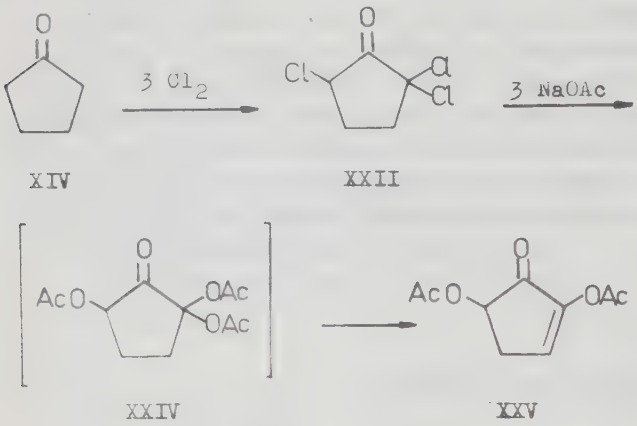
Nachdem Cyclopentanon in Eisessig 2-Chlor- und 2,2-Dichlorcyclopentanon liefert, mußte es auch möglich sein, mit 3 Mol Chlor 2,2,5-Trichlorcyclopentanon herzustellen.
H.W. Wanzlick[12] konnte aus einem Chlorierungsansatz 2,5-Dichlorcyclopenten-2 on-1 isolieren. Dieser Versuch konnte bisher nicht reproduziert werden. Die Autoren vermuten, daß diese Verbindung aus 2,2,5-Trichlorcyclopentanon-1 durch HCl-Abspaltung entstanden ist.



XXII XXIII

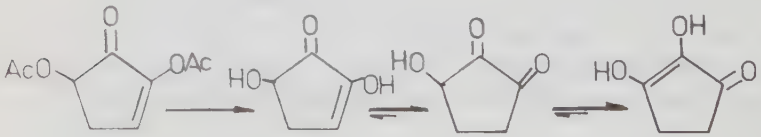
Wir setzten Cyclopentanon mit 3 Mol Chlor und anschließend wieder mit Natriumacetat um. Auf diesem

Wege wollten wir das Diacetat XXV der hypothetischen Isoreduktinsaure nach folgendem Formelschema erhalten:



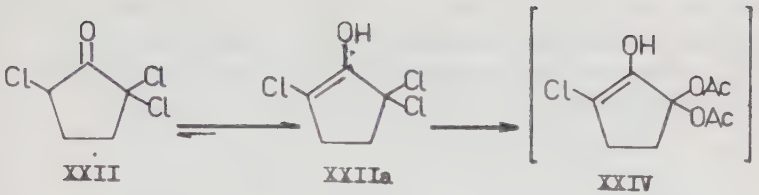
XIV XXII XXIV XXV

Diese Verbindung müßte sich mit Methanol umestern lassen. Die dabei entstehende Iso-Reduktinsäure würde sich sofort in Reduktinsäure XXVI umlagern.

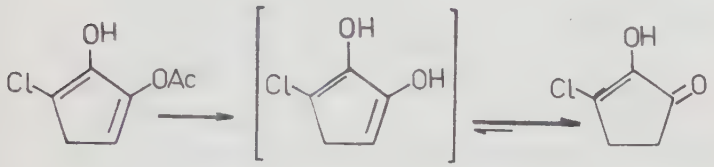


XXV XXVIa XXVIb XXVI

Nach Eindampfen des Lösungsmittels müßte dann Reduktinsäure kristallin anfallen. Die Extraktion der Reduktinsäure aus wässrigen Lösungen mit Äther, wie es bis jetzt für fast alle Reduktinsäuresynthesen üblich ist, könnte wegfallen, und somit würde Zeit und Arbeit eingespart. Leider weicht die Umsetzung dieser Reaktion aus. Nach folgendem Formelschema entsteht 3-Chlorcyclopenten-2 ol-2 on-1 XXIX.

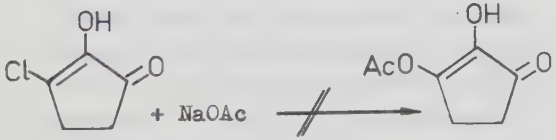


XXII XXIIa XXIV



XXVII XXVIII XXIX

Verbindung XXIV spaltet, ähnlich wie 2,2-Diacetoxy-cyclopentanon-1 XX, Essigsäure ab und liefert das Monoacetat eines zweifach enolisierten Chlorcyclo-pentandions XXVII. Diese Verbindung kann man als gemischtes Anhydrid einer kompliziert gebauten Säure mit Essigsäure auffassen. In dieser Eigenschaft kann XXVII mit Essigsäure umanhydrisieren zur "Säure" XXVIII und Essigsäureanhydrid. XXVIII kann sich durch Umlage-rung zu XXIX diesem Gleichgewicht entziehen. Zwar kann man das gebildete 3-Chlorcyclopenten-2 ol-2 on-1 zu Reduktinsäure XXVI verseifen, G. Hesse u. E. Bücking[16], aber die oben geschilderten Vorteile gehen dabei verlo-ren. Das Chlor ist im enolisierten Chlorcyclopentan-dion XXIX sehr fest gebunden und setzt unter diesen Bedingungen nicht mit NaOAc zum Reduktinsäureacetat XXX um.



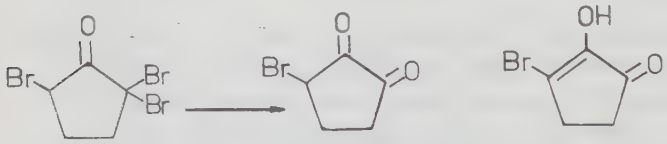
XXIX XXX

Die Verbindung XXIX verhält sich nicht wie ein vinylo-

ges "Säurechlorid" der Reduktinsäure. Ein ähnliches Ergebnis erhielt C. Rappe[17]. Er versuchte aus 1,1,3-Tribromcyclopentanon-2 XXXI durch Kochen mit Wasser das Faworskii-Produkt XXXII zu erhalten.

XXXI XXXII

C. Rappe erhielt Bromcyclopentandion XXXIIIa.



XXXI XXXIIIa XXXIII

Formuliert man dieses Produkt als Enol XXXIII, so erkennt man die Vinylstellung des Br. Um dieses Produkt zu Reduktinsäure zu verseifen, muß man im CO_2-Strom 10 Stunden lang mit 5 %iger Schwefelsäure kochen.

34 Strukturaufklärung und Diskussion der Ergebnisse

Die Chlorierung in Eisessig und anschließende Verseifung mit Natriumacetat führt also zum α-Acetoxycyclopentanon, Cyclopentandionenolacetat und 3-Chlorcyclopenten-2 ol-2 on-1.

Aus den hohen Ausbeuten müssen wir schließen, daß nicht nur die Chlorierung, sondern auch die Verseifung einheitlich ist. Unter diesen Bedingungen kann bereits Faworskii-Umlagerung eintreten. G. Hesse und F. Urbanek[18] konnten 2,2,8-Tribromcyclooctanon mit NaOAc/HOAc in 2-Bromcyclohepten-1-carbonsäure-1

überführen.

Die Faworskii-Reaktion, die nach dem allgemeinen Schema

XXXIV XXXV

XXXVI XXXVII

abläuft, müßte aus Chlorcyclopentanon Cyclobutancarbonsäure liefern.

XIII XXXVIII

Am 5-Ring ist diese Reaktion noch nicht beschrieben. A. Faworskii[19] erhielt aus Chlorcyclopentanon nur Harze und glaubt, daß Hydroxycyclopentanon entsteht, und dieses sich weiter verändert. Dieser Deutung müssen wir zustimmen. Sollte sich der 4-Ring aus Spannungsgründen nicht bilden können, dann müßte ein offenkettiges Produkt entstehen.

Wir erhielten in allen Fällen nur 5-Ringverbindungen. Die hohen Ausbeuten sprechen dafür, daß die Faworskii-Reaktion am 5-Ring unter diesen Bedingungen nicht eintritt.

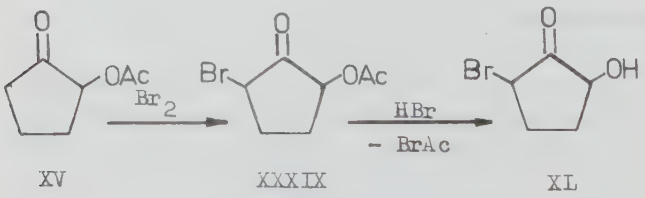
Über die Strukturaufklärung von α-Acetoxycyclopentanon wurde früher berichtet[20].

Cyclopentandionenolacetat gibt keine $FeCl_3$-Reaktion, kocht man jedoch in Wasser, so erhält man die rotviolette Färbung des Cyclopentandions.
Verseifung in Wasser oder Methanol liefert Cyclopenten-2 ol-2 on-1 neben Essigsäure bzw. Methylacetat. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin entsteht ein dunkelrotes Reaktionsprodukt, das sich nur sehr schlecht umkristallisieren läßt. Ein ähnliches Produkt erhält man mit p-Nitrophenylhydrazin. Mit Phenylhydrazin entsteht in essigsaurer Lösung das Osazon des Cyclopentandions.

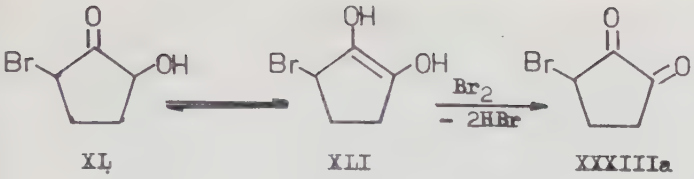
Auf eine genaue Strukturaufklärung des 3-Chlorcyclopenten-2 ol-2 on-1 konnten wir verzichten, weil das IR-Spektrum mit Ausnahme der Bande bei 1086 cm^{-1}, die der Vinyl-chlorid-Gruppierung zukommt, praktisch identisch mit dem IR-Spektrum von 3-Bromcyclopenten-2 ol-2 on-1 ist. Für diese Verbindung führten wir eine genaue Strukturaufklärung durch.

4 Darstellung der Bromcyclopentandione

Behandelt man α-Acetoxycyclopentanon XV mit 1 Mol Brom, so erhält man als kristallines Produkt 3-Bromcyclopenten-2 ol-2 on-1 XXXIII (Monobromcyclopentandion) nach folgendem Formelschema:



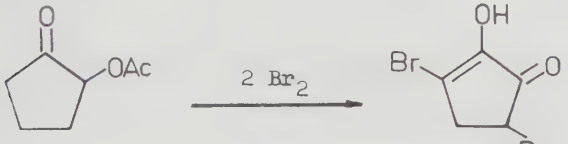
XV XXXIX XL



XL XLI XXXIIIa

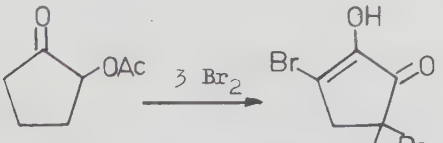
XXXIIIa XXXIII

Da die Hälfte des eingesetzten Broms zur Oxydation des Ketols XL zum Diketon XXXIII verbraucht wird, erhält man nie mehr als 50 % XXXIII, praktisch jedoch kaum mehr als 40 %. Bromiert man mit 2 Mol Brom, dann erhält man nicht die doppelte Menge Monobromverbindung, sondern ebenfalls nur 40 % 3,5-Dibromcyclopenten-2 ol-2 on-1 XLI.



XV XLI

Mit 3 Mol Brom entsteht 3,5,5-Tribromcyclopenten-2 ol-2 on-1 XLII.



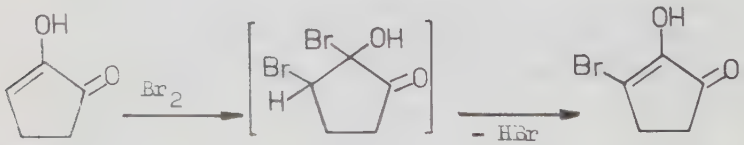
XV XLII

Sollte man irgend eine der tautomeren Formen des Monobromcyclopentandions herstellen konnen, so wird man einen engen Existenzbereich erwarten müssen, außerhalb dessen sich das Produkt irreversibel in XXXIII umlagert.

Die Bromierung des α-Acetoxycyclopentanons und des Cyclopentandionenolacetates wurde in einer Reihe von Lösungsmitteln durchgeführt. Mit Ausnahme der Alkohole waren alle verwendbar. Am einfachsten ist die Bromierung in Äther, der peroxid- und wasserfrei verwendet wurde.

Zur Frage des Reaktionsweges arbeiteten wir einige Ansätze auf Zwischenprodukte auf.

W. Dieckmann[7] glaubt, daß Cyclopentandion Br_2 an die enolische Doppelbindung anlagert und anschließend HBr abspaltet.

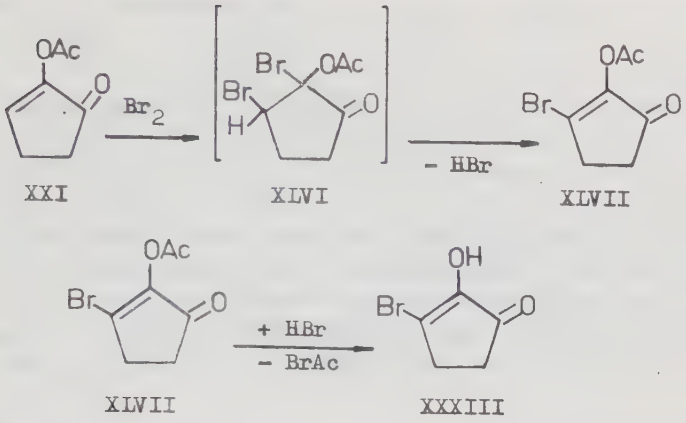


X XLV XXXIII

Wir vermuteten am Cyclopentandionenolacetat einen ähnlichen Mechanismus, führten deswegen eine Bromierung unter Eiskuhlung durch, zogen das Lösungsmittel im Eisbad am Hochvakuum ab und analysierten den Rückstand. Dieses gelbe Öl spaltet auch unter Eiskühlung kontinuierlich HBr ab. Von einem derart zersetzlichen Produkt kann man keine genaue Analyse erwarten. Durch den HBr-Verlust während der Einwaage muß zwangsläufig der C-Wert höher und der Br-Wert niedriger gefunden werden.

Berücksichtigt man aber diese Tatsachen, so stimmt unsere Analyse mit den geforderten Werten recht gut überein.

Dieses Ergebnis spricht für folgenden Reaktionsweg:



Der Versuch, Bromcyclopentandionenolacetat XLVII zu gewinnen, scheiterte. Dazu wurde wie oben bromiert und gleich nach der Entfärbung $CaCO_3$ zugegeben. Nach 2 Stunden wurde die Lösung abgesaugt und der Rückstand i.HV. zu destillieren versucht. Dabei zersetzte sich das Produkt.

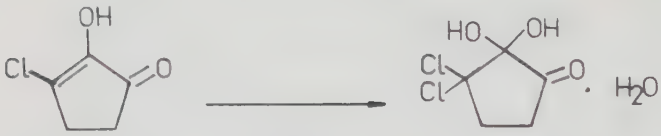
Bei der Weiterbromierung zur Dibromverbindung greift das Brom an C-Atom 5 an.

Versetzt man 5 g Cyclopentandion (in 50 ml Äther) bei Zimmertemperatur mit 1 Mol Brom, so dauert die Entfärbung 2 Sekunden. Setzt man jetzt ein weiteres Mol Brom zu oder versetzt man reine Monobromverbindung in Äther mit 1 Mol Brom, so dauert die Entfärbung ca. 20 Minuten. Diese Tatsache und die Strukturaufklärung der Dibromverbindung decken sich also nicht mit den Mechanismen, die H.W. Wanzlick u. W. Sucrow[23)] und G. Kittel u. J.P. Tsukervanik[24)] für die Chlorierung des Cyclopentandions formulieren.

Beide Autoren chlorieren 3-Chlorcyclopenten-2 ol-2 on-1 in Wasser.

H.W. Wanzlick erhält 3,3-Dichlorcyclopentandion-1,2-hy-

drat-2, das mit 1 Mol Wasser kristallisiert.

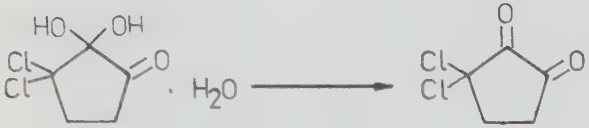


XXIX XLVIII

Diese Verbindung gibt keine Farbreaktion mit $FeCl_3$. G. Kittel erhält unter gleichen Bedingungen eine Dichlorverbindung, welche eine Eisen-III-chlorid-Reaktion gibt. Für diese Verbindung geben die Autoren folgende Formel XLIX an:

XXIX XLIX

Die Verbindung XLVIII läßt sich zum gelben Diketen L entwässern

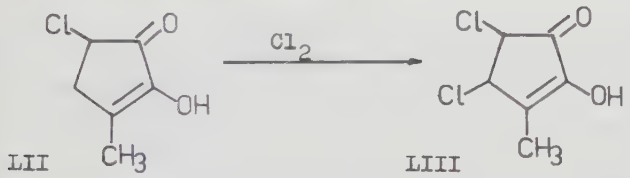


XLVIII L

und in wässriger Salzsäure zu 3,5-Dichlorcyclopenten-2 ol-2 on-1 umlagern.

XLVIII LI

Dieses 3,5-Dichlorcyclopenten-2 ol-2 on-1 entspricht unserer Dibromverbindung.
Wir konnten keine den Dichlorketonen XLVIII und XLIX entsprechende Dibromverbindung isolieren. Deshalb glauben wir, daß bei der Bromierung in wasserfreiem Medium das zweite Brom nicht an die enolische Doppelbindung angelagert, sondern ein Wasserstoffatom am C-Atom 5 substituiert wird. Daß derartige Halogenierungen eine enolische Doppelbindung nicht angreifen, konnten G. Hesse und K. Breig[25] zeigen. Bei der Chlorierung von 4-Chlor-1-methylcyclopenten-1 ol-2 on-3 in Wasser entsteht 4,5-Dichlor-1-methylcyclopenten-1 ol-2 on-3.

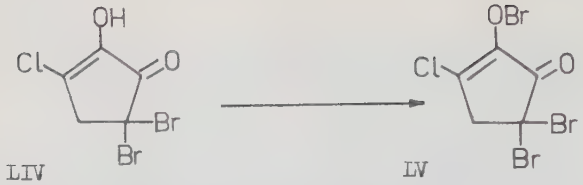


LII LIII

Hier substituiert also das Cl die durch die enolische Doppelbindung aktivierte Methylengruppe.
Eine mindestens ebenso starke Aktivierung muß die CH_2-Gruppe im 3-Bromcyclopenten-2 ol-2 on-1 aufweisen.

41 Versuche, höher bromierte Verbindungen herzustellen

Aus Bromierungsansätzen von α-Acetoxycyclopentanon konnten wir früher[20] eine Bromverbindung isolieren, die aus KJ-Lösung in der Kälte Jod entbindet.
W. Dieckmann[6] erhält durch Bromieren von 3-Chlor-5,5-dibromcyclopenten-2 ol-2 on-1 ein "Chlortribromdiketopentamethylen" folgender Formel:

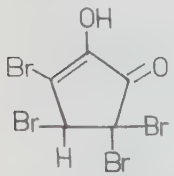


LIV LV

Diese Verbindung setzt aus KJ-Lösung Jod in Freiheit und gibt keine $FeCl_3$-Reaktion. In Sodalösung ist die Verbindung unlöslich, von Alkali wird sie unter Bildung von unterbromigsaurem Salz gelöst. Für diese Verbindung wird keine Analyse angegeben.
G. Kittel u. J.P. Tsukervanik[24)] beschreiben ein 3,3-Dibrom-5,5-dichlorcyclopentandion-1,2, das sie aus 3-Brom-5,5-dichlorcyclopenten-2 ol-2 on-1 gewinnen.

LVI LVII

Ähnliche Verbindungen müßten durch Bromieren von 3,5,5-Tribromcyclopenten-2 ol-2 on-1 zu erhalten sein. Nimmt man an, daß C-Atom 4 durch die Nachbarschaft der enolischen Doppelbindung hinreichend aktiviert ist, dann müßte sich die Tribromverbindung zu einer Tetrabromverbindung folgender Struktur bromieren lassen:



LVIII

Diese Verbindung besitzt eine tertiäre CH-Gruppe. Deshalb ware das IR-Spektrum der Verbindung für uns von Interesse gewesen. Es hätte eine Entscheidung zwischen den beiden zur Diskussion stehenden Formeln XLII und XLIII der

Tribromverbindung ermöglicht.

Wir setzten 3,5,5-Tribromcyclopenten-2 ol-2 on-1 mit 1 Mol Brom in

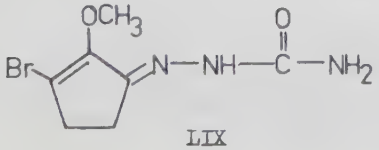
1. Äther bei 0 - 10°
2. Äther bei Rückflußtemperatur und
3. Eisessig bei Rückflußtemperatur um.

Brom wurde jedesmal entfärbt, aber das Produkt, das sich isolieren ließ, war Ausgangsmaterial.

5 Strukturnachweis der Bromverbindungen

51 Reaktion mit Ketonreagenzien

Cyclopentandion reagiert mit Hydroxylamin zu einem Dioxim, mit Phenylhydrazin zu einem Osazon. 2,4-Dinitrophenylhydrazin liefert sehr schwer lösliche Fällungen.
In diesen Fällen reagiert das Enolketon also als Diketon. Analog müßten sich die Bromverbindungen mit Ketonreagenzien umsetzen.
2,4-Dinitrophenylhydrazin liefert unlösliche Fällungen, ebenso p-Nitrophenylhydrazin.
Phenylhydrazin spaltet HBr ab und liefert neben Phenylhydrazinhydrobromid nur Schmieren. Nur, wenn eine Rückenolisation verhindert werden kann, erhält man definierte Produkte, welche aber zur Charakterisierung ungeeignet sind.
So konnte vom Methyläther der Monobromverbindung ein Semicarbazon hergestellt werden, das ab 150° braun werdend, sich bei ca. 220° zersetzt.



LIX

52 Reaktionen an der enolischen Hydroxylgruppe

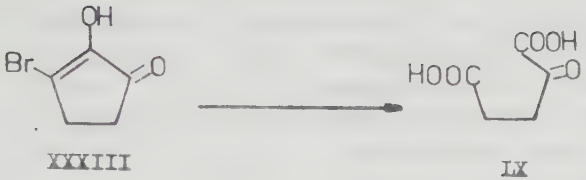
Als Enole geben alle Bromcyclopentandione mit $FeCl_3$ eine sehr beständige violettrote Farbreaktion. Mit Fentons Reagenz[26] entsteht eine orangegelbe ebenfalls sehr beständige Färbung.
Die ersten Versuche, 3-Bromcyclopenten-2 ol-2 on-1 mit Diazomethan in Äther umzusetzen, ergaben nur Harze. Deshalb wurde versucht:

1. das Natriumsalz mit Methyljodid,
2. die Monobromverbindung mit Dimethylsulfat und
3. mit Triäthyloxoniumborfluorid[27]

umzusetzen. Unter diesen Bedingungen entsteht kein Äther dieser Verbindung.
Es gelang uns dann, die Bromverbindung in gereinigtem Benzol mit Diazomethan zum Methyläther umzusetzen. Später erhielten wir die Methyläther aller 3 Bromverbindungen sogar in Äther, doch sind die Ausbeuten schlecht.
Die Methyläther sind alle flüssig und lassen sich im Hochvakuum unzersetzt destillieren. Die reinen Verbindungen geben keine $FeCl_3$-Reaktion. Mit p-Nitrophenylhydrazin und 2,4-Dinitrophenylhydrazin entstehen fast unlösliche schwarze Produkte, mit Phenylhydrazin nur Schmieren, aus denen Phenylhydrazinhydrobromid isoliert werden konnte.
Vom Methyläther der Monobromverbindung konnte ein Semicarbazon hergestellt werden, das aber zur Charakterisierung ungeeignet ist.

53 Oxydation

Durch oxydative Spaltung der Bromverbindungen sollten im Falle der Monobromverbindung α-Ketoglutarsäure, im Falle der anderen Bromverbindungen β-bromierte α-Ketoglutarsäuren entstehen.



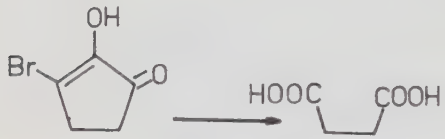
XXXIII LX

XLI LXI

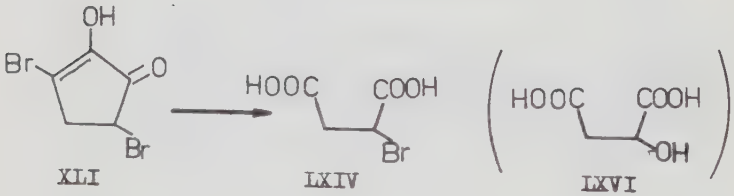
XLII LXII

W. Dieckmann[6] erhielt durch Oxydation der Monobromverbindung mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung und mit H_2O_2 Bernsteinsäure. Ein Oxydationsprodukt der Tribromverbindung ist nicht beschrieben.
T. Reichstein u. R. Oppenauer[28] beschreiben die Oxydation von Reduktinsäure zu Bernsteinsäure. Sie konnten aber auch ein Verfahren ausarbeiten, Reduktinsäure zu α-Ketoglutarsäure zu oxydieren. Dabei wird Reduktinsäure mit Silberoxid bzw. Silbercarbonat unvollständig oxydiert. Neben Reduktinsäure kann man α-Ketoglutarsäure als Phenylhydrazon fassen. Diese Methode mußte bei uns versagen, weil Phenylhydrazin sowohl aus den Bromverbindungen, als auch aus den entstandenen Abbausäuren HBr abspaltet.

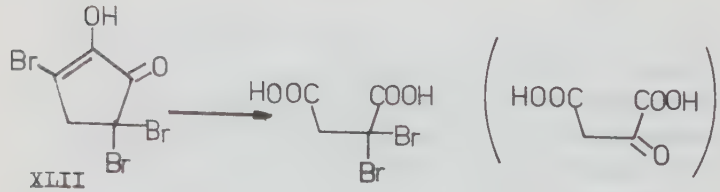
Andererseits wollten wir die Ketoglutarsäuren in Substanz fassen, um die Stellung der Bromatome nachzuweisen. Bei keiner Oxydation konnten wir eine Abbausäure mit 5 C-Atomen fassen.
Aus den verschiedenen Bromderivaten sind folgende Bernsteinsäuren zu erwarten:



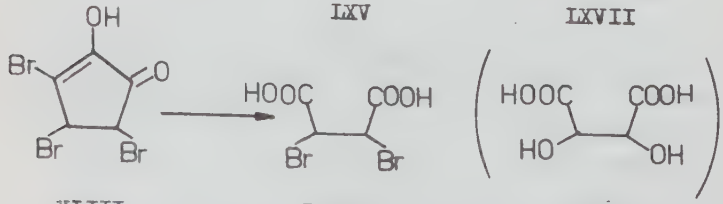
XXXIII LXIII



XLI LXIV LXVI



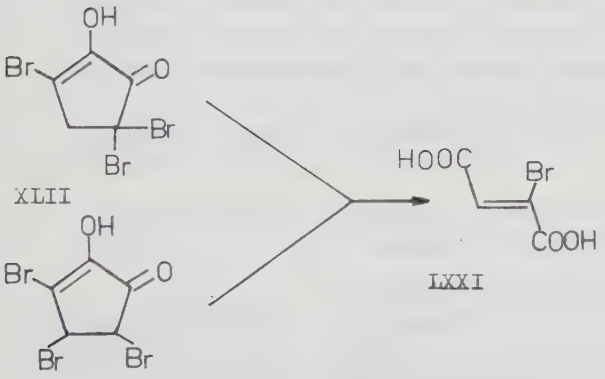
XLII LXV LXVII



XLIII LXVIII LXIX

Sollten bei den Oxydationsreaktionen in wässriger Lösung die Brombernsteinsäuren verseifen, dann müßten Äpfelsäure, Oxalessigsäure oder Weinsäure entstehen. Mit Ausnahme von Bernsteinsäure konnte keine dieser Säuren gefaßt werden. Jede Oxydation ist begleitet von einer HBr-Abspaltung, sodaß der Dibromkörper Fumarsäure, der Tribromkörper Bromfumarsäure liefert. Bromfumarsäure aber kann aus beiden zur Diskussion stehenden Formeln der Tribromverbindung entstehen.

XLI LXX

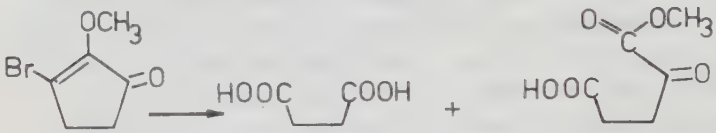


XLII LXXI

XLIII

Wir glaubten, daß eine oxydative Decarboxylierung durch Oxydation der Methyläther dieser Verbindungen verhindert werden könnte. Aber auch die Ozonisation des Methyläthers der Monobromverbindung lieferte Bernsteinsäure. Aus der Mutterlauge konnte mit

2,4-Dinitrophenylhydrazin ein Gemisch gefällt werden, in dem sich der Monomethyläther der α-Ketoglutarsäure papierchromatographisch nachweisen ließ.



LXXII LXIII LXXIII

Die Oxydationen führten wir in basischem, neutralem und saurem Medium aus.
Im einzelnen wurden folgende Oxydationsmittel angewendet:

1. Natriumperoxid in Wasser.
   Diese Methode ist sehr einfach, weil die Alkalisalze der Bromverbindungen gelb gefärbt sind, und sich damit das Ende der Reaktion gut bestimmen läßt. Man gibt einfach bis zur Entfärbung Natriumperoxid zu.
2. Mit verd. Lauge oder Sodalösung frisch gefälltes Silberoxid,
3. Fehling'sche Lösung, in welcher Weinsäure durch Citronensäure ersetzt wurde,
4. Ozon in Essigester und Methanol.
   Diese Oxydationen konnten nicht hydrierend aufgearbeitet werden. Die Zersetzung der Ozonide wurde deswegen mit Schwefliger Säure durchgeführt.
5. Kaliumdichromatlösung mit H_2SO_4 angesäuert,
6. Bleitetraacetat, Bleidioxid, Mennige, Braunstein,
7. Kaliumpermanganat in Aceton, in Sodalösung und in Wasser,
8. 30 %iges Hydroperoxid in siedendem Wasser mit CrO_3 als Katalysator.

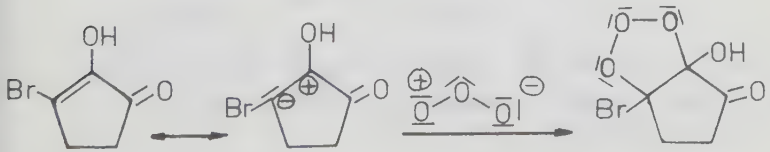
Da aber Brombernsteinsäure in siedendem Wasser HBr abspaltet, mußten wir

9. Hydroperoxid in Wasser/Dioxan bei 0 - 5° mit CrO_3 als Katalysator einsetzen. (M. Mugdan u. D.P. Young[29]). Diese Methode ist sehr schonend. Cyclopentandion wird unter diesen Bedingungen nicht oxydiert.

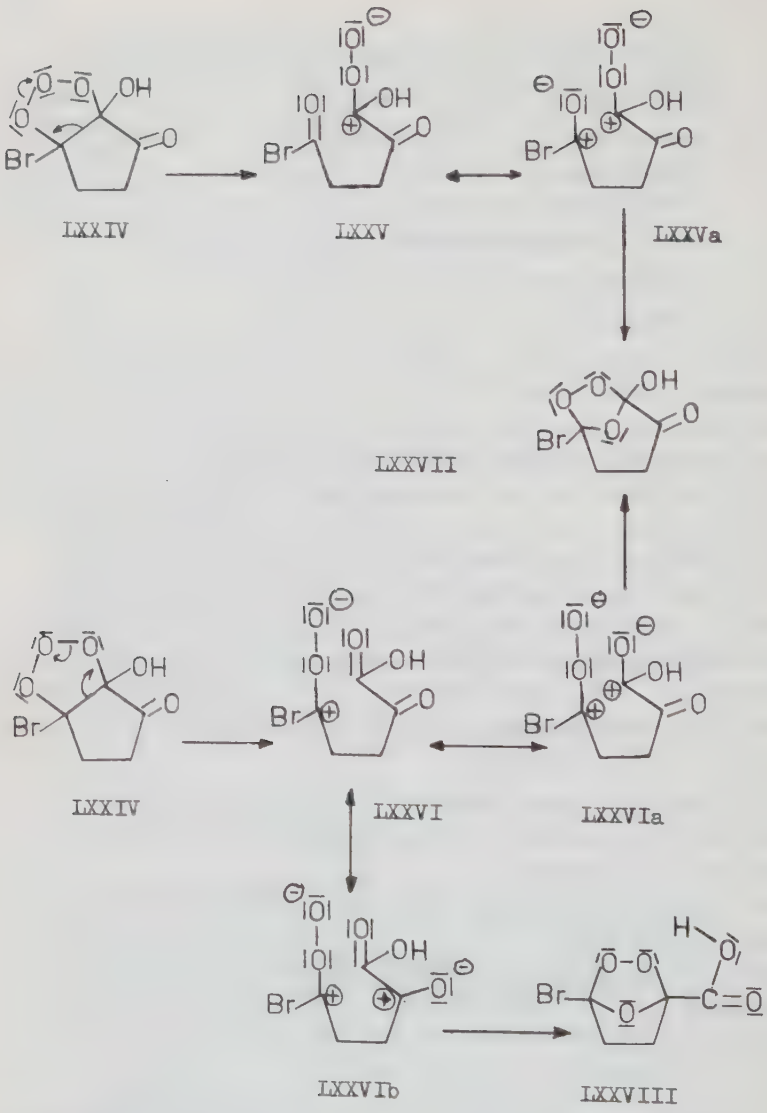
10. Natriummetaperjodat mit OsO_4 als Katalysator. R. Rappo[30]

Alle diese Methoden liefern uns die oben angegebenen Dicarbonsäuren.
Da sich die HBr-Abspaltung bei keiner Reaktion verhindern ließ, war ein rein chemischer Strukturnachweis der Stellung der Br-Atome im Tribromkörper unmöglich, sodaß wir auf die Aufnahme eines geeigneten IR- und NMR-Spektrums nicht mehr verzichten konnten.
Die Oxydationsprodukte wurden durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt, Analyse, zum Teil auch IR-Spektrum und Hydrierung zu Bernsteinsäure charakterisiert.
Methode 9, die Oxydation mit H_2O_2 in Dioxan/Wasser mit CrO_3 als Katalysator, halten wir für die einfachste und schonendste.

Warum entsteht aus derartigen Derivaten des Cyclopentandions bei der Oxydation immer eine Abbausäure mit nur 4 C-Atomen?
Für die Ozonisation sei hier folgender Mechanismus vorgeschlagen:
Ozon lagert sich als 1,3-Dipol an die C=C -Doppelbindung an. Das Primäraddukt LXXIV kann sich zu 2 Produkten LXXV und LXXVI aufspalten.

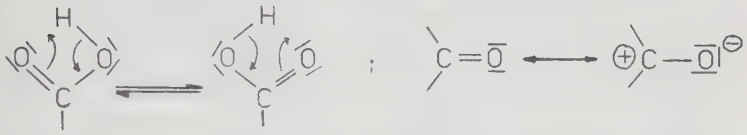


XXXIII XXXIIIc LXXIV

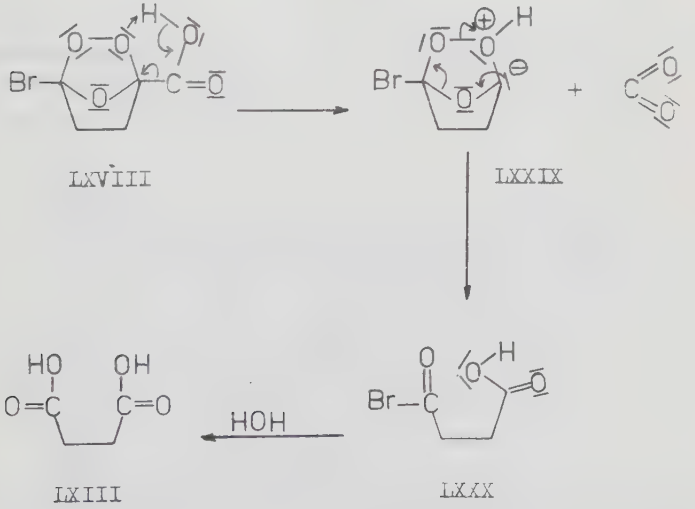


Während LXXV nur das "normale" Ozonid LXXVII geben kann, liefert LxXVI sowohl dieses, als auch das "anormale" LXxVIII.

Das "normale" Ozonid LXXVII setzt sich aus einem 7- und einem 6-Ring zusammen, das "anormale" aus einem 6- und einem 5-Ring.
Durch die Mesomerie an der Carboxylgruppe besitzt eine polare Form eine "kürzere Lebensdauer" als eine polare Form der C=O -Doppelbindung an C-Atom 5.

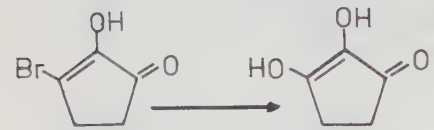


Berücksichtigt man diese Tatsachen, so erkennt man, daß das "anormale" Ozonid LXXVIII bevorzugt gebildet wird. Dieses "anormale" Ozonid hat nun die Möglichkeit, CO_2 abzuspalten. Es liefert dann das Monobromid der Bernsteinsäure.



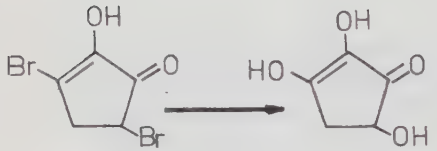
6 Die Verseifung der Bromverbindungen

Bei der Verseifung müßten folgende Produkte entstehen:



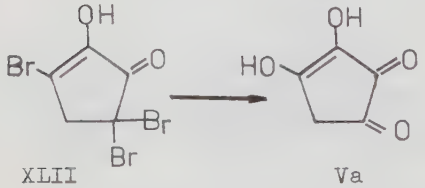
XXXIII XXVI

Reduktinsäure



XLI LXXXI

Hydroxyreduktinsäure



XLII Va

Ketoreduktinsäure

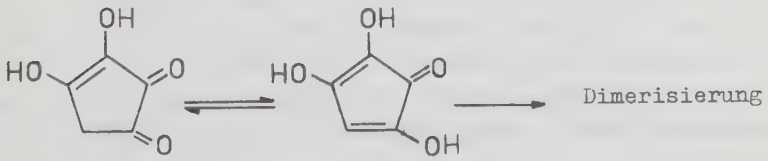
Die Darstellung der Reduktinsäure durch Verseifung von 3-Chlorcyclopenten-2 ol-2 on-1 beschreiben bereits G. Hesse u. E. Bücking[16] und G. Hesse, G. Krehbiehl u. F. Rämisch[31].
Diese Methode wurde mit 3-Bromcyclopenten-2 ol-2 on-1 nachgearbeitet und führte zu Reduktinsäure. Trotzdem wurde versucht, die Monobromverbindung auch nach anderen Methoden zu Reduktinsäure zu verseifen, weil gerade diese Verbindung als Modellfall für die Verseifung der anderen Bromverbindungen dienen sollte.

Verseifungsversuche wurden in basischem, neutralem und saurem Medium durchgeführt.

Der Fortgang der Reaktion konnte durch Bestimmung des Bromgehaltes der Lösung verfolgt werden. Vor der Analyse wurde die entstandene Reduktinsäure nach G. Hesse u. E. Bücking[16] durch kurzes Aufkochen mit H_2O_2 zerstört.
Dabei ist allerdings auch zu beachten, daß die Bromverbindungen bereits angegriffen werden können, und so der Bromgehalt etwas zu hoch gefunden werden kann. Wurde die Verseifung der Di- und Tribromverbindung abgebrochen, nachdem ein oder zwei Bromatome verseift waren, so wurde immer Ausgangsmaterial erhalten. Das besagt, daß es auf diesem Wege nicht möglich ist, Zwischenprodukte zu fassen.

61 Verseifung in basischem Medium

Versuche, die Bromverbindungen in verdünnten Lösungen von Soda oder Natriumbicarbonat zu verseifen, führten immer nur zu Harzen.
Zwar wird unter diesen Bedingungen das Halogen sehr schnell ausgetauscht, sodaß wir auf kurze Reaktionszeiten hoffen konnten. Aber schon beim gelinden Erwärmen der alkalischen Lösung färbte sich diese in kurzer Zeit tief schwarz und bald entstanden unlösliche Schmieren.
Wir wissen nicht, ob in diesem Medium Benzilsäureumlagerung eintritt, oder etwa im Falle der Ketoreduktinsäure eine zweite Enolisation erzwungen wird, die zu einem 2,3,5-Trihydroxycyclopentadienon-1 führt, das sich sofort dimerisieren müßte[5].



Va Vb

Die Benzilsäure-Umlagerung[32], die aus 1,2-Diketonen α-Hydroxycarbonsäuren liefert, führt bei alicyclischen Verbindungen zu α-Hydroxycarbonsäuren der um 1 C-Atom kleineren Ringe.
Auch diese Reaktion ist, genau wie die Faworskii-Reaktion, am 5-Ring noch nicht beschrieben. Wahrscheinlich scheitern beide Reaktionen an der Stabilität des 5-Rings. Trotzdem möchten wir derartige Ringverengerungen nicht ausschließen, zumal kürzlich die Faworskii-Reaktion am 4-Ring gelungen ist. J.M. Conia u. J. Salaun[33] konnten aus 2-Bromcyclobutanon LXXXII Cyclopropancarbonsäure LXXXIII erhalten.

LXXXII LXXXIII

Sollten derartige Reaktionstypen am 5-Ring in die Rolle unwesentlicher Nebenreaktionen abgedrängt werden, so wird man wohl besondere Methoden anwenden müssen, um aus den entstandenen Harzen noch definierte niedrigmolekulare Verbindungen abtrennen zu können.

62 Die Verseifung in neutralem Medium

Kocht man die Bromverbindungen in Wasser mit einem Zusatz von $CaCO_3$, dann fällt das $CaBr_2$ im Gemisch mit $CaCO_3$ als Gel an, aus dem wir kein brauchbares Reaktionsprodukt isolieren konnten.

Zu Verseifungsversuchen in neutralem Medium muß man auch Umsetzungen mit Schwermetallacetaten rechnen. Setzt man die Bromverbindungen mit Kupfer-, Quecksilber- und Silberacetat um, so müßte man neben Schwermetallbromid entsprechende Acetoxyverbindungen erhalten.

Wir setzten unsere Bromverbindungen mit diesen Acetaten in Aceton und Methyläthylketon um. Auch Eisessig wurde als Lösungsmittel angewendet. Streng genommen gehört dieses Lösungsmittel bereits in die Reihe der sauren Verseifungen, ebenso wie Natriumacetat in Eisessig. Doch seien diese Verfahren hier beschrieben. Silberacetat bedingt wegen seiner Schwerlöslichkeit sehr lange Reaktionszeiten, bis merkliche Mengen $AgBr$ anfallen. Auch die anderen Acetate reagieren in Aceton und Methyläthylketon äußerst langsam. In Eisessig als Lösungsmittel ergeben sich zwar ebenfalls sehr lange Reaktionszeiten, doch kann man vollständigen Halogenumsatz erreichen. Leider lieferten diese Methoden fast ausschließlich Harze, aus denen wir keine saubere Verbindung abtrennen konnten.

63 Verseifung in saurem Medium

Sowohl die Reaktion in Wasser, als auch in 5 %iger Schwefelsäure führen zu reinen Verseifungsprodukten.
Nicht unbedingt nötig ist das Erhitzen der Lösungen im Bombenrohr auf 150°, wie sie G. Hesse, G. Krehbiehl u. F. Rämisch[31] beschreiben. Es genügt, die Lösungen unter CO_2-Atmosphäre auf Rückflußtemperatur zu erhitzen, wie G. Hesse u. E. Bucking[16] angeben. Auf diese Weise erhält man aus 3-Bromcyclopenten-2 ol-2 on-1 Reduktinsäure, aus 3,5,5-Tribromcyclopenten-2 ol-2 on-1 Ketoreduktinsäure.
Die Verseifung der Dibromverbindung zu Hydroxyreduktinsäure ist uns bisher noch nicht gelungen.
Die Verseifung im Bombenrohr, zur Herstellung von Reduktinsäure brauchbar, muß bei der Verseifung der höher bromierten Cyclopentandione versagen. Arbeitet man mit hohen Konzentrationen, so verläuft die Reaktion sehr langsam und eine fast vollständige Verharzung ist kaum zu verhindern. Erst in höherer

Verdünnung erhält man definierte Produkte. Man kann in einem normalen Bombenrohr nur verhältnismäßig wenig Tribromcyclopentandion verseifen. Da aber bei der Herstellung der Ketoreduktinsäure 3 Brom-Atome gegen zwei O- und 1 H-Atom ersetzt werden, erhält man aus 10 g 3,5,5-Tribromcyclopenten-2 ol-2 on-1 nur maximal 3,8 g Ketoreduktinsäure. Um diese 10 g zu verseifen, braucht man 600 ml Lösung. Ein Verseifungsansatz mit weniger als 10 g Tribromcyclopentandion liefert so wenig Ketoreduktinsäure, daß eine Reindarstellung wohl unmöglich ist.
Bei der Verseifung der Di- und Tribromverbindung entsteht immer ein schwarzes Nebenprodukt. Auf Grund seiner Beschaffenheit kann man es nicht als Harz ansprechen. Es hat das Aussehen von Tierkohle und ist in heißem Wasser nur zum Teil, in Alkohol recht gut löslich. Filtriert man eine alkoholische Lösung dieses Produktes und läßt den Alkohol verdunsten, so hinterbleibt ein spröder schwarzer Film. Ein solches Material schmilzt bis 300° nicht und übersteht derartige Temperaturen unzersetzt.

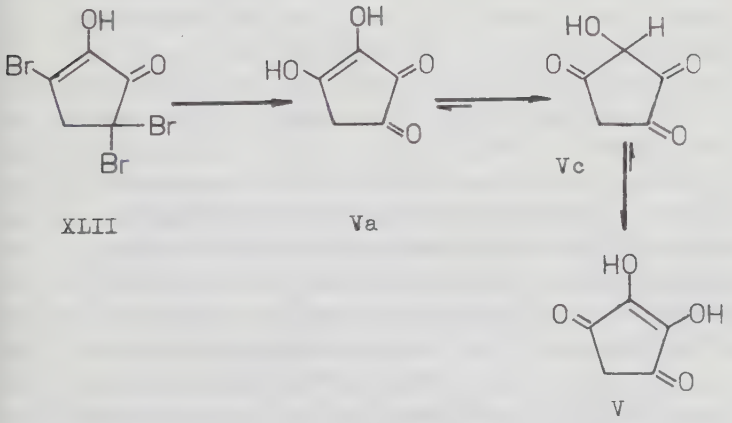
7 Strukturbeweis der von uns erhaltenen Verseifungsprodukte

71 Reduktinsäure

Das Verseifungsprodukt der Monobromverbindung, Reduktinsaure, gab mit authentischem Material keine Schmelzpunktsdepression. Die Farbreaktionen mit $FeCl_3$ und Fentons-Reagenz waren ebenfalls identisch.
Das IR-Spektrum zeigte die gleiche Lage der Banden wie ein Spektrum, das G. Hesse u. H. Grüne[34)] aufgenommen hatten, wenn auch die Bandenform nicht voll übereinstimmte. Möglicherweise liegt das daran, daß unsere Substanz aus Alkohol/Essigester umkristallisiert war, während die Substanz für das Vergleichsspektrum durch Sublimation gereinigt wurde.

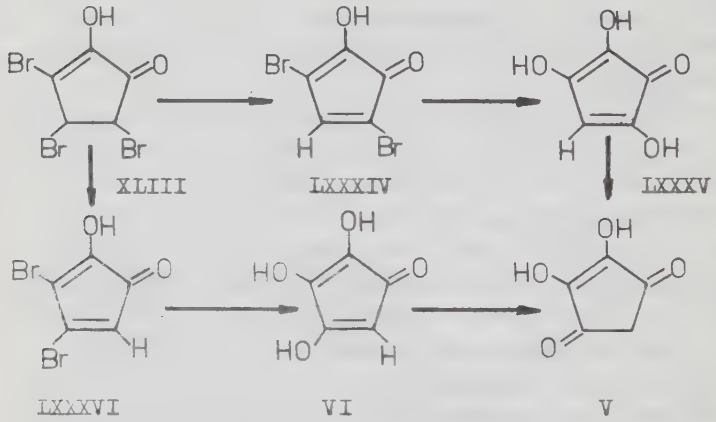
72 Ketoreduktinsäure

Aus dem öligen Verseifungsprodukt konnte durch sehr verlustreiche Umkristallisation eine reine Verbindung isoliert werden. Die so gewonnenen farblosen Kristalle besitzen einen Zersetzungspunkt von 209°, genau wie Reduktinsäure, aber das Gemisch gibt Schmelzpunktsdepression um 30 - 35°.
Die Substanz läßt sich mit 0,05 n NaOH in wässriger Lösung als zweibasische Säure titrieren. Die Verbindung gibt eine beständige grüne Eisenschlorid-Reaktion. Das IR-Spektrum zeigt nur fünf starke Banden. Eine derartige Verbindung muß hochsymmetrisch gebaut sein. Von den möglichen tautomeren Formen kann deswegen nur Formel V richtig sein. Formeln VI und LXXXV können wir auf Grund der Enolbestimmung ausschließen, nach der nur eine Doppelbindung im Molekül sein kann. Wir müssen also eine Umenolisation von Va zu V annehmen, die in dem stark sauren Reaktionsmedium ablaufen sollte.



Diese Verseifung zur Ketoreduktinsäure ist kein sicherer Beweis für die Struktur unserer Tribromverbindung, denn auch aus XLIII könnte V entstehen, wenn man

eine HBr-Abspaltung formuliert, wie sie bei Brombernsteinsäure möglich ist, und wenn man diesen substituierten Cyclopentadienon eine gewisse Beständigkeit zuschreibt.

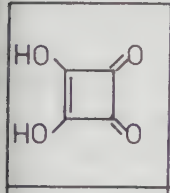
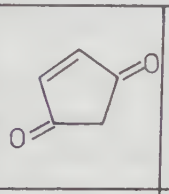
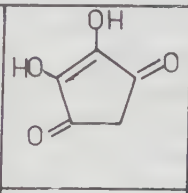
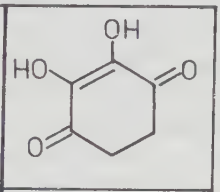


Die hervorstechendste Eigenschaft unserer Verbindung ist die sofortige Entfärbung von Tillmans-Reagenz in saurer Lösung. Damit gibt sie sich als niederes Homologes des 2,3-Dihydroxy-1,4-diketocyclohexen-2 IV zu erkennen, welches ebenfalls Tillmans-Reagenz sofort entfärbt, ansonsten alle Eigenschaften eines aci-Reduktons aufweist.

Die Quadratsäure ist wegen der aromatischen Struktur des Di-Anions kein aci-Redukton und deswegen nicht als niederes Homologes unserer Ketoreduktinsäure anzusprechen. Auch einige physikalische Eigenschaften der Quadratsäure einerseits und der "Ketoreduktinsäuren" des 5- und 6-Rings andererseits zeigen Analogien. Während die Quadratsäure für die C=O -Doppelbindung eine Bande bei 5,5 μ (ca. 1820 cm^{-1}) und für die C=C -Doppelbindung eine Bande bei 6,1 μ (ca. 1638 cm^{-1}) zeigt, besitzen die beiden "Ketoreduktin-

säuren" für das konjugierte O=C-C=C-C=O -System eine einzige Bande, die in unserer Verbindung bei 1682 cm^{-1}, in der 6-Ringverbindung bei 6,07 μ (etwa 1650 cm^{-1}) liegt.

1,4-Diketocyclopenten-2 [36] zeigt im IR-Spektrum eine Bande bei 5,73 μ (ca. 1744 cm^{-1}) und eine bei 5,83 μ (ca. 1718 cm^{-1}). Die Daten der UV-Spektren lassen ebenfalls eine Verwandtschaft dieser Verbindungen erkennen und sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

			
λmax	λmax logε	λmax logε	λmax logε
≥9,5	222 (4,16) 322 (1,30) 367 (1,30)	218 (3,99) 294 (4,19)	226 (3,76) 308 (4,24)

8 Das Redoxpotential E_h

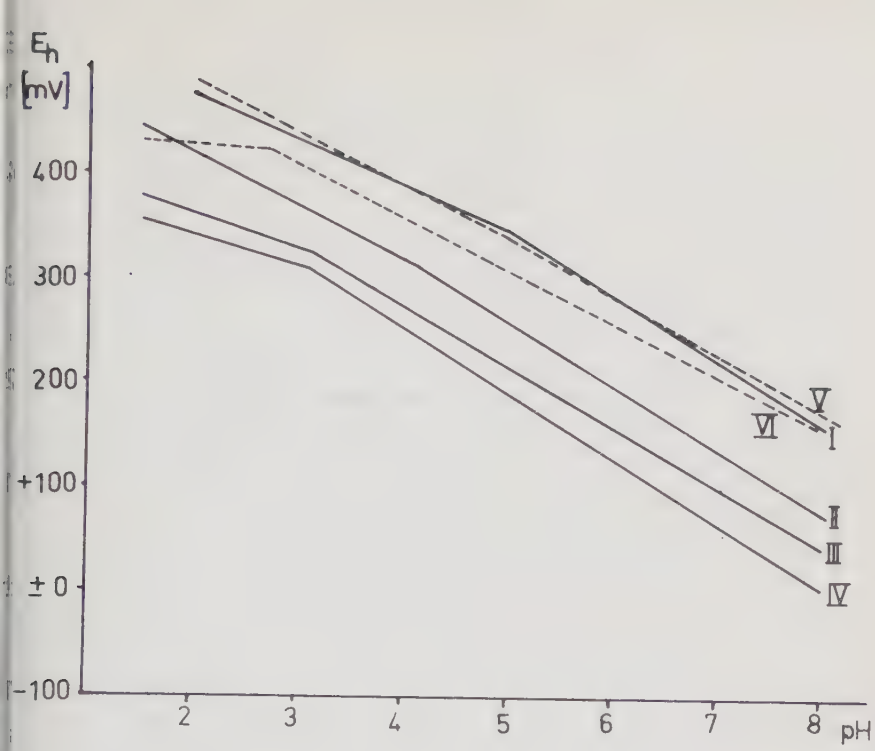
Nachdem G. Hesse und G. Krehbiehl[37] für die Reduktone des 5-, 6- und 7-Rings und für Hydrochinon das Redoxpotential gemessen hatten, lag es nahe, dasselbe auch für die Ketoreduktinsäure zu bestimmen.

Es ist bisher noch nicht möglich Absolutwerte zu messen, deshalb geben unsere Kurven nur das Redoxpotential in Abhängigkeit vom p_H-Wert der Lösung im Vergleich zur Reduktionswirkung des Hydrochinons an[37]. Diese Kurven sind ein echter Vergleichsmaßstab für die reduzierenden Eigenschaften der Reduktinsäuren.

Die Knickpunkte der Kurven liegen bei den p_H-Werten der wässrigen Lösung. Im Fall der Ketoreduktinsäure bei p_H = 2,65, die somit eine wesentlich stärkere Säure als

Dihydropyrogallol und Reduktinsäure ist. Allerdings ist die Ketoreduktinsäure das schlechteste Reduktionsmittel dieser Reihe. Nur bei p_H-Werten unterhalb 1,85 übertrifft sie die Reduktionswirkung des 7-Ringreduktons, bei p_H = 8 hat sie annähernd die des Hydrochinons.

Allerdings müssen wir einige Vorbehalte anmelden.
Die Substanz, die wir zur Messung einsetzten, war nicht farblos, sondern schwach gelb. Diese Färbung ließ sich durch Umkristallisation nicht entfernen.
Die C,H -Analyse und das IR-Spektrum entsprachen der reinen, farblosen Verbindung.
Die Messung der Redoxspannung kann aber durch Verunreinigungen erheblich gestört werden. So stieg die Redoxspannung von Hydrochinon um ca. 50 mV nach Zugabe von weniger als 1 % Chinon.
Es ist also möglich, daß das Redoxpotential der farblosen Verbindung erheblich tiefer liegt.



	p_H d. wässr. Lsg.
I = Hydrochinon[x)]	4,95
II = Hydroxycycloheptandion[x)]	4,12
III = Reduktinsäure[x)]	3,24
IV = Dihydropyrogallol[x)]	3,20
V = Hydrochinon[xx)]	4,95
VI = Ketoreduktinsäure[xx)]	2,05

x) = Messung von G. Hesse u. G. Krehbiehl[37)]

xx) = eigene Messung

Experimenteller Teil

1 Darstellung von α-Acetoxycyclopentanon

1 l Eisessig wird bei Zimmertemperatur mit Chlor gesättigt. Es löst sich etwa 1 Mol, das sind 72 g. 100 ml dieser Lösung gibt man nun zu 84 g (1 Mol) Cyclopentanon in 250 ml Eisessig, das sich in einem Dreihalskolben mit Rührwerk und Rückflußkühler befindet. Sobald die gelbe Lösung farblos geworden ist, kühlt man das Reaktionsgefäß mit Eiswasser, gibt die Chlorlösung in Anteilen von je 100 ml zu und wartet jedesmal Entfärbung ab. Die Reaktionstemperatur sollte 50° nicht überschreiten, andererseits soll die Chlorlösung so zugegeben werden, daß die Reaktion in Gang bleibt. Sinkt die Temperatur so weit ab, daß das Chlor nicht schnell genug entfärbt wird, dann unterbricht man die Chlorzugabe, entfernt das Kühlbad und heizt mit einem warmen Wasserbad kurz auf.
Ist alles Chlor eingetragen und die Lösung farblos, so setzt man zur Neutralisation des entwickelten HCl 1 Mol Natriumacetat (wasserfrei), das sind 82 g, zu und rührt noch etwa 1/2 Stunde. Danach wird die Lösung abgesaugt. Dazu bereitet man auf einer Nutsche über einem Filter eine ca. 1-2 cm dicke Schicht von Natriumsulfat und deckt diese mit einem weiteren Filter ab. Auf diese Weise lassen sich derartige Suspensionen in angemessener Zeit filtrieren.
In einem Rotationsverdampfer erhitzt man 82 g Natriumacetat in 500 ml Eisessig. Sobald eine klare Lösung entstanden ist, gibt man die filtrierte Chlorcyclopentanon enthaltende Lösung zu. Die Reaktionsmischung wird im Wasserstrahlvakuum auf ca. 500 ml eingeengt, mit etwa 500 ml Methylenchlorid versetzt und über Nacht stehen gelassen. Am anderen Morgen saugt man wieder durch eine Natriumsulfatschicht ab und entfernt das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum.
Das α-Acetoxycyclopentanon wird noch einmal von Salzen abfiltriert und diese mit Äther gewaschen.

Hochvakuumdestillation ergibt folgende Fraktionen:

1.	60°/1,0	5 g	
2.	60-65°/1,0	122 g	= 85,9 % d.Th.
3.	65°/1,0	7 g	

Steht kein Rotationsverdampfer zur Verfügung, so erhitzt man die Chlorcyclopentanonlösung mit 2 Mol Natriumacetat unter Rühren 1/2 Stunde im siedenden Wasserbad, läßt abkühlen, filtriert und destilliert wie beschrieben.
Die theor. Werte der Analyse wurden berechnet für 2-Acetoxycyclopentanon $C_7H_{10}O_3$ (142,2) XV.

Einwaage:	4,942 mg	gef.	ber.
CO_2:	10,630 mg	58,90	59,13 % C
H_2O:	3,100 mg	7,05	7,10 % H

2 Darstellung von Cyclopentandionenolacetat

Zu einer Lösung von 42 g (1/2 Mol) Cyclopentanon in 250 ml Eisessig gibt man unter Rühren bei Zimmertemperatur 100 ml einer Lösung von 72 g (1 Mol) Chlor in 1 l Eisessig.
Nachdem die Reaktion angesprungen ist, kühlt man mit Eiswasser und gibt weitere Chlorlösung in Portionen von ca. 100 ml zu. Dabei soll die Reaktionstemperatur 50° nicht überschreiten. Nach beendeter Reaktion versetzt man mit 82 g (1 Mol) Natriumacetat und rührt noch 1/2 Stunde. Diese Lösung wird durch eine Natriumsulfatschicht zwischen 2 Filtern abgesaugt und zu einer in einem Rotationsverdampfer erhitzten Lösung von 82 g (1 Mol) Natriumacetat in 500 ml Eisessig gesaugt. Die Mischung wird im Wasserstrahlvakuum auf ca. 500 ml eingeengt, nach dem Abkühlen mit 500 ml Methylenchlorid versetzt und über Nacht stehen gelassen. Dann wird wieder durch eine Natriumsulfatschicht filtriert, das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert, der

Rückstand erneut in Methylenchlorid aufgenommen und filtriert.
Man destilliert das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum, den Rückstand im Hochvakuum über eine kleine Vigreux-Kolonne.
Sollte das Cyclopentandionenolacetat bereits im Substratkühler des Kolonnenkopfes auskristallisieren, so muß dieser Kühler mit etwa 60 - 70° heißem Wasser beschickt werden. Am einfachsten ist es, das warme Wasser aus einem Vorratsgefäß mit einer Wasserstrahlpumpe durch den Kühler zu saugen.
Man erhält folgende Fraktionen:

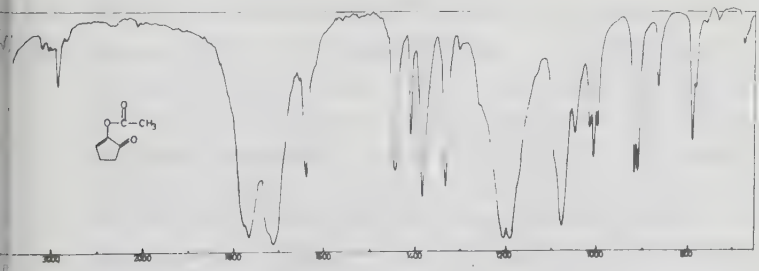
1.	75°/0,6 mm	7 g	
2.	75-82°/0,6-0,7 mm	55 g	= 78,5 % d.Th.
3.	82°/	2 g	

Die theor. Werte der Analyse wurden berechnet für 2-Acetoxycyclopenten-2 on-1 $C_7H_8O_3$ (140,2) XXI.
Smp.: 57 - 58°

Analyse D 33

Einwaage: 4,755 mg	gef.	ber.
CO_2: 10,444 mg	59,94	59,92 % C
H_2O: 2,450 mg	5,76	5,76 % H

Das IR-Spektrum:
Einwaage: 1,7 mg/1 g KBr



Banden bei 2924, 2970, 3010 und 3060 cm^{-1} kommen den

verschiedenen CH -Bindungen zu, sowohl der CH_3-Gruppe des Acetatrestes, als auch den CH_2-Gruppen und der H-C= -Gruppe des 5-Rings. Für C=O -Gruppen finden wir 2 Schwingungen und zwar bei 1762 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1765 cm^{-1} die C=O -Gruppe des Acetatrestes und bei 1710 mit einer Schulter bei 1720 cm^{-1} die C=O -Gruppe des 5-Rings.
Im Cyclopentandion liegt diese Schwingung bei 1691 - 1710 cm^{-1}.
Die C=C -Doppelbindung zeigt eine Schwingung bei 1639 cm^{-1}, die im Cyclopentandion bei 1628 cm^{-1} liegt.
Im Bereich der C-H -Deformationsschwingungen finden wir eine Bande bei 1445 cm^{-1}. Die Bande bei 1411 cm^{-1} kann der Rockingschwingung der cis-Olefingruppierung zukommen. Im Acetoxycyclopentanon (ca. 10 % Enolgenalt)[20] liegt diese Bande bei 1407 cm^{-1}, im Chlorcyclopentanon[20] bei 1405 cm^{-1}. Im Bereich der C-O -Valenzschwingungen finden wir Banden bei 1385 u. 1332, ferner ein Doublett bei 1192 und 1207 cm^{-1} mit Schulter bei 1260 cm^{-1}. Weitere Banden bei niedrigeren Wellenzahlen ließen sich nicht eindeutig zuordnen. In diesem Bereich liegen Ringschwingungen, ferner Schwingungen der cis-Olefingruppierung.

3 Darstellung von Cyclopentandion-1,2 (Cyclopenten-2 ol-2 on-1)

31 Verseifung von Cyclopentandionenolacetat in CH_3OH

10 g Cyclopentandionenolacetat werden in 100 ml Methanol gelöst, mit einigen Tropfen 2n HCl versetzt und 8 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt.
Die abgekühlte Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Der Rückstand wird in Aceton aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Wasserstrahlvakuum destilliert. Dabei geht die Hauptmenge bei 87 - 90°/16 mm über. Man erhält so

5,5 g Cyclopentandion-1,2, das sind 78 % d.Th.
Die Ausbeuten betragen bei der Verseifung in Methanol bis zu 80 %, jedoch ist das erhaltene Produkt nicht sehr sauber.
Das bei der Verseifung entstehende Methylacetat konnte gaschromatographisch nachgewiesen werden.
Die Trennung geschah an einer 2 m Säule.
Die Füllung: Hexaäthylenglycoldimethyläther auf Kieselgur bei 56 - 57°, Trägergas He 0,3 atü, Strömungsgeschwindigkeit 50 ml He/33 sec.

32 Verseifung von Cyclopentandionenolacetat in H_2O

30 g Cyclopentandionenolacetat werden mit 100 ml Wasser und 5 ml HCl konz. 5 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Die Lösung wird filtriert, mit Ammoniumsulfat gesättigt, mit Äther ausgeschüttelt und dieser mit Natriumsulfat getrocknet.
Der Äther und die entstandene Essigsäure werden im Wasserstrahlvakuum abgezogen, der kristalline Rückstand im Säbelkolben destilliert.
Kristallines Cyclopentandion läßt sich aus sehr wenig Alkohol umkristallisieren und zeigt dann einen Schmelzpunkt von 56°.
Die theor. Werte der Analyse wurden berechnet für Cyclopenten-2 ol-2 on-1 $C_5H_6O_2$ (98,11).
Smp.: 56°

Analyse 116/3

Einwaage: 4,745 mg	gef.	ber.
CO_2: 10,707 mg	61,58	61,20 % C
H_2O: 2,920 mg	6,88	6,17 % H

Enolbestimmung nach K.H. Meyer:

$$\text{Enolgehalt } E = \frac{v \cdot M}{2 \cdot a \cdot 100}$$

v = Verbr. 0,1 n Thiosulfat
M = Molekulargewicht
a = Einwaage

46

1) Einwaage: 0,0326 g
   Verbr.: 0,1 n Thiosulfat = 7,4 ml
   Daraus errechnet sich ein Enolgehalt von 100,27 %.

2) Einwaage: 0,0799 g
   Verbr.: 0,1 n Thiosulfat = 16,3 ml
   Daraus errechnet sich ein Enolgehalt von 100,74 %.

Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin und p-Nitrophenylhydrazin liefert Cyclopentandion Produkte, die sich nicht umkristallisieren lassen. Mit Phenylhydrazin in Eisessig entsteht das Osazon vom Schmelzpunkt 146°.
Die theor. Werte der Analyse wurden berechnet für das Osazon des Cyclopentandions $C_{17}H_{18}N_4$ (278,4).

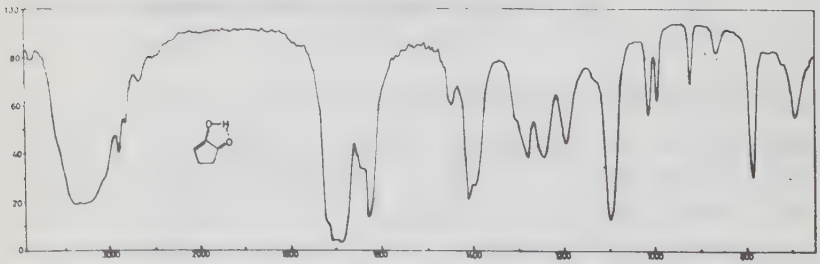
Analyse 256/2

Einwaage: 4,511 mg	gef.	ber.
CO_2: 12,124 mg	73,35	73,34 % C
H_2O: 2,579 mg	6,35	6,53 % H

Stickstoff Einwaage: 3,197 mg = 0,588 ml N_2 740 mm/26°

19,98 20,13 % N

Das IR-Spektrum des Cyclopentandions:
Einwaage: 1,6 mg/1 g KBr



Eine breite Bande von 3190 - 3440 cm^{-1} kommt der chelatisierten OH -Gruppe zu. Banden bei 2705, 2850 und 2924 cm^{-1} entsprechen den CH_2- und H-C= -Valenzschwingungen. Bei 1691 - 1710 cm^{-1} eine breite

C=O -Schwingung, dazu konjugiert eine C=C -Gruppe, welche bei 1628 cm^{-1} schwingt. C-H -Deformationsschwingungen der CH_2-Gruppen finden wir bei 1447, 1409 und 1393 cm^{-1}. Die Bande bei 1409 cm^{-1} kann die Rockingschwingung des cis-Olefins darstellen. (s.a. Cyclopentandionenolacetat). Im Bereich der C-O -Valenz- und der OH -Deformationsschwingungen finden wir Banden bei 1098, 1193, 1240 und 1278 cm^{-1}.

4 Darstellung von 3-Chlorcyclopenten-2 ol-2 on-1

Zu 16,7 g Cyclopentanon in 100 ml Eisessig gibt man unter Rühren und Kühlen mit Wasser 45 g Chlor in 600 ml Eisessig in Portionen von je 100 ml zu. Gegen Ende muß man im heißen Wasserbad kurz erhitzen, um vollständige Entfärbung zu erreichen. Danach gibt man 82 g wasserfreies NaOAc zu, erhitzt 1/2 Stunde lang im Wasserbad und gibt nach dem Abkühlen 500 ml CH_2Cl_2 zu. Nach einigem Stehen saugt man ab und dampft die Mutterlauge im Wasserstrahlvakuum ein. Der Salzrückstand wird in Aceton-Essigester gelöst, filtriert und erneut eingedampft. Der Rückstand wird aus CCl_4 mit Tierkohle am Heißextraktor umkristallisiert.
Eventuell kann das Produkt auch durch eine Sublimation im Hochvakuum bei 100 - 120°/0,5 mm gereinigt werden.
Ausbeute 18 g = 68,9 % d.Th.
Smp.: 142°
Die theor. Werte der Analyse wurden berechnet für 3-Chlorcyclopenten-2 ol-2 on-1 $C_5H_5O_2Cl$ (132,6).

Analyse 234/1

Einwaage:		gef.	ber.
CO_2:	7,745 mg	45,23	45,30 % C
H_2O:	1,591 mg	3,81	3,80 % H

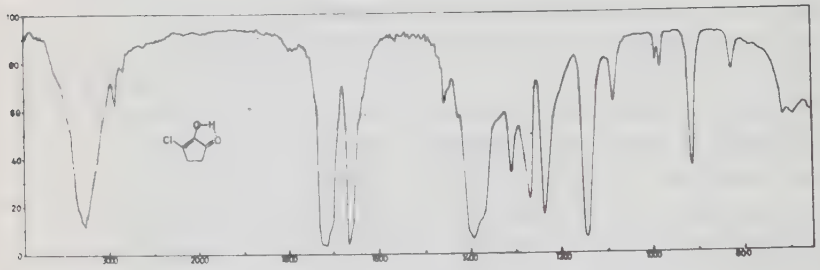
Chlor Einwaage: 0,0847 g
Verbr.: 12,6 ml 0,05 n $AgNO_3$
26,77 26,75 % Cl

Diese Verbindung gibt eine rotviolette $FeCl_3$-Reaktion.

Enolbestimmung nach K.H. Meyer: Einwaage: 0,0822 g
Verbr.: 0,1 n $Na_2S_2O_3$: 12,4 ml = 100,01 % Enol

Das IR-Spektrum dieser Substanz zeigt die gleichen Banden wie die entsprechende Bromverbindung, sodaß die gemeinsame Besprechung dort erfolgt.

Das IR-Spektrum:
Einwaage: 1,2 mg/1g KBr



5 Darstellung von 3-Bromcyclopenten-2 ol-2 on-1

51 Aus α-Acetoxycyclopentanon

Zu einer Lösung von 20 g α-Acetoxycyclopentanon in 500 ml Äther tropft man unter Rühren bei Zimmertemperatur 22,5 g Br_2 so langsam zu, daß die Bromfarbe eben verschwindet. Anschließend läßt man über Nacht stehen, zieht am anderen Morgen das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab, versetzt den Rückstand mit 200 ml CCl_4 und saugt ab. So isoliert man ca. 8 - 10 g Rohmaterial. Aus der Mutterlauge kristallisieren in ca. 14 Tagen noch ca. 3 - 5 g. Es ist jedoch wichtig, das Kristallisat nicht unnötig lange mit der Mutterlauge stehen zu lassen.
Das so erhaltene Produkt läßt sich mit Tierkohle vermischt am Heißextraktor aus Tetrachlorkohlenstoff um-

kristallisieren. Nach der ersten Umkristallisation muß das Produkt im Vakuumexsikkator getrocknet werden, ehe es mit neuem Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert wird.

Auf diese Weise kann man bis zu 11 g Bromcyclopentandion, das sind 44,1 % d.Th. erhalten. Die gereinigte Verbindung schmilzt bei 155°.

Die theor. Werte der Analyse wurden berechnet für 3-Bromcyclopenten-2 ol-2 on-1 $C_5H_5O_2Br$ (177,0).

Analyse D 48/1

		gef.	ber.
Einwaage:	4,830 mg		
CO_2:	6,030 mg	34,07	33,92 % C
H_2O:	1,297 mg	3,00	2,85 % H

Brom Einwaage: 0,0246 g, Verbr.: 2,8 ml 0,05 n $AgNO_3$

45,52 45,14 % Br

MG Einwaage: 85,01 mg/5 ml Essigester
"ΔT" = 4432 Molarität = 0,0884

192,3 177,0

52 Aus Cyclopentandionenolacetat

Durch Bromieren dieser Verbindung in Äther bei Zimmertemperatur kann man Bromcyclopentandion in Ausbeuten von 90 % und mehr erhalten, wenn man frisch destilliertes Produkt in gereinigtem Lösungsmittel mit destilliertem Brom behandelt. Normalerweise erhält man Mindestausbeuten von mehr als 80 %.

Zu 35 g Cyclopentandionenolacetat in 700 ml Äther werden bei Raumtemperatur unter Rühren 40 g Brom in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff getropft. Nach 2 Stunden wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen, der Rückstand mit 250 ml Tetrachlorkohlenstoff versetzt und abgesaugt. Die Mutterlauge läßt man zur weiteren Kristallisation stehen. Das Kristallisat wird, mit Tierkohle vermischt, am Heißextraktor aus Tetrachlorkohlenstoff um-

kristallisiert. Nach der ersten Umkristallisation muß das Produkt im Vakuumexsikkator getrocknet werden. Man erhält so 37 g, das sind 83,0 % d.Th.
Smp.: 155°, farblose Kristalle
Die theor. Werte der Analyse wurden berechnet für 3-Bromcyclopenten-2 ol-2 on-1 $C_5H_5O_2Br$ (177,0).

Analyse D 53/1

		gef.	ber.
Einwaage:	4,768 mg		
CO_2:	5,930 mg	33,94	33,92 % C
H_2O:	1,272 mg	2,98	2,85 % H

Brom Einwaage: 0,0804 g, Verbr.: 9,1 ml 0,05 n $AgNO_3$

45,27 45,14 % Br

Wie auf Seite 18 erwähnt, konnten wir ein sehr zersetzliches Zwischenprodukt analysieren.
Die theor. Werte der Analyse wurden berechnet für 2-Acetoxy-2,3-dibromcyclopentanon-1 $C_7H_8O_3Br_2$ (299,9)

Analyse 269

		gef.	ber.
Einwaage:	8,042 mg		
CO_2:	9,070 mg	30,78	28,02 % C
H_2O:	2,384 mg	3,31	2,69 % H

Brom Einwaage: 0,0623 g, Verbr.: 7,8 ml 0,05 n $AgNO_3$

50,08 53,28 % Br

53 Aus Cyclopentandion-1,2

Zu 3 g Cyclopentandion in 100 ml Äther werden unter Rühren im Eisbad 4,4 g Brom in 25 ml Tetrachlorkohlenstoff zugetropft. Nach einer Stunde wurde das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand, mit 20 ml CCl_4 versetzt, über Nacht stehen gelassen. Am anderen Morgen abgesaugt ergaben sich 5 g Rohprodukt, das sind 92,6 % Ausbeute.
Die Verbindung wurde wie oben umkristallisiert, schmolz bei 155° und ergab mit den oben beschriebe-

nen Produkten keine Schmelzpunktsdepression. Kleine Mengen kristallisiert man am besten aus Essigester um, größere aus Tetrachlorkohlenstoff am Heißextraktor. Ferner läßt sich das Produkt durch Sublimation im Hochvakuum bei 100 - 120° reinigen. Die theor. Werte der Analyse wurden berechnet für 3-Bromcyclopenten-2 ol-2 on-1 $C_5H_5O_2Br$ (177,0).

Analyse 142/1

Einwaage:	4,728 mg	gef.	ber.
CO_2:	5,836 mg	33,69	33,92 % C
H_2O:	1,206 mg	2,85	2,85 % H

Brom Einwaage: 0,0686 g, Verbr.: 7,8 ml 0,05 n $AgNO_3$

45,49 45,14 % Br

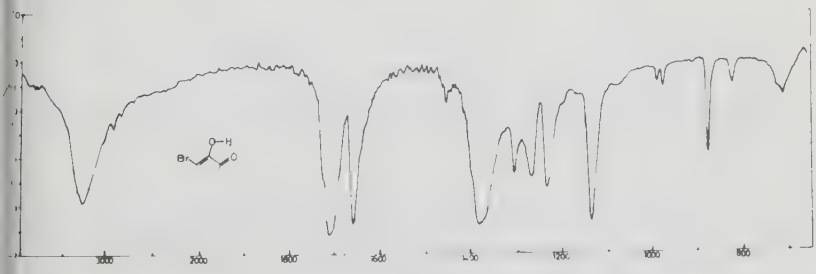
Die indirekte Enolbestimmung nach K.H. Meyer durch Rücktitration ergab, daß diese Verbindung ganz als Enol vorliegt, genau wie Cyclopentandion auch.

Einwaage: 0,0823 g

Verbr.: 9,3 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$

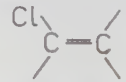
$$E = \frac{9{,}3 \cdot 177{,}02}{2 \cdot 0{,}0823 \cdot 100} = 100{,}01\ \%\ \text{Enol}$$

Ultrarotspektren von 3-Bromcyclopenten-2 ol-2 on-1 und 3-Chlorcyclopenten-2 ol-2 on-1



Dieses Spektrum ähnelt sehr dem der Chlorverbindung, weshalb hier beide gemeinsam besprochen werden. Beide Spektren besitzen bei 3260 cm^{-1} eine starke

Bande, welche der chelatisierten OH -Gruppe zukommt.
CH -Valenzschwingungen hat die Bromverbindung bei 2930 und 2850 cm^{-1}, die Chlorverbindung bei 2950 und 2850 cm^{-1}.
Die Bromverbindung besitzt eine C=O -Schwingung bei 1710 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1735 cm^{-1}, die Chlorverbindung eine breite Bande bei 1715 - 1725 cm^{-1}.
Die C=C -Doppelbindung schwingt bei 1660 cm^{-1} und in der Chlorverbindung bei 1666 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1657 cm^{-1}.
Beide Verbindungen zeigen eine schwache Bande bei 1454 bzw. 1457 cm^{-1}. Im Bereich der CH -Deformationsschwingungen zeigt die Bromverbindung eine breite Bande bei 1380 cm^{-1}, die Chlorverbindung eine Bande bei 1395 mit einer Schulter bei 1375 cm^{-1}.

Die Deformationsschwingungen der OH -Gruppe und Valenzschwingungen der C-O -Gruppe liegen in beiden Spektren fast gleich.
Die Bromverbindung bei: 1306, 1264, 1236 und 1140 cm^{-1}, die Chlorverbindung bei: 1308, 1266, 1234 und 1140 cm^{-1}.
Eine Bande bei 1086 cm^{-1} zeigt nur die Chlorverbindung. Aus diesem Grunde kommt sie wahrscheinlich der Vinylchloridgruppierung  zu.

Ein Doublett bei 990 und 980 cm^{-1} zeigen wieder beide Spektren, ebenso eine Schwingung bei 824 cm^{-1}.
Die Bromverbindung weist ferner eine Bande bei 872 cm^{-1}, die entsprechende Bande der Chlorverbindung liegt bei 910 cm^{-1}.
Die Bromverbindung zeigt eine Bande bei 712 cm^{-1} mit Schulter bei 728 cm^{-1}, die Chlorverbindung an dieser Stelle ein Doublett bei 690 und 712 cm^{-1}.
Das UV-Spektrum zeigt ein Maximum bei 262 mμ mit $\log \varepsilon = 4{,}06$.

6 Darstellung von 3,5-Dibromcyclopenten-2 ol-2 on-1

61 Aus α-Acetoxycyclopentanon

Zu 20 g α-Acetoxycyclopentanon in 500 ml Äther tropft man unter Rühren 45 g Brom in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff so langsam zu, daß die Bromfarbe eben verschwindet. Das Reaktionsgefäß befindet sich in einem ungeheizten Wasserbad. Ist alles Brom eingetropft, rührt man noch 2 Stunden, zieht dann das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab, versetzt den Rückstand mit 50 ml Tetrachlorkohlenstoff und saugt ab. Aus der Mutterlauge kristallisiert über Nacht ein weiterer Anteil. Beide Kristallisate werden vereinigt und mit Tierkohle vermischt am Heißextraktor aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert.
Vor erneuter Umkristallisation muß man das Produkt im Vakuumexsikkator trocknen. Man erhält so 12 g, das sind 33,3 % d.Th.
Smp.: 155°, farblose Kristalle

Die theor. Werte der Analyse wurden berechnet für 3,5-Dibromcyclopenten-2 ol-2 on-1 $C_5H_4O_2Br_2$ (255,9).

Analyse 22/2

		gef.	ber.
Einwaage:	4,297 mg		
CO_2:	3,701 mg	23,51	23,46 % C
H_2O:	0,670 mg	1,74	1,57 % H

Brom Einwaage: 0,0741 g, Verbr.: 11,5 ml 0,05 n $AgNO_3$

62,07 62,45 % Br

MG Einwaage: 27,27 mg/5 ml Essigester
"ΔT" = 1120 Molarität = 0,0212

257,3 255,93

62 Aus Cyclopentandionenolacetat

Man löst 30 g Cyclopentandionenolacetat in 500 ml Äther und tropft bei Raumtemperatur unter Rühren 68,5 g Brom so langsam zu, daß die Bromfarbe eben verschwindet. Anschließend rührt man noch 2 Stunden und zieht dann das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab. Den Rückstand versetzt man mit 150 ml Tetrachlorkohlenstoff und saugt ab. Diese Mutterlauge liefert nach 24 Stunden einen weiteren Teil Kristallisat. Das Rohprodukt wird mit Tierkohle vermischt am Heißextraktor aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Vor weiterer Umkristallisation muß das Produkt im Vakuumexsikkator getrocknet werden.
Man erhält 41 g, das sind 74,8 % d.Th.
Smp.: 155°
Die theor. Werte der Analyse wurden berechnet für 3,3-Dibromcyclopenten-2 ol-2 on-1 $C_5H_4O_2Br_2$ (255,9).

Analyse 177

		gef.	ber.
Einwaage:	4,361 mg		
CO_2:	3,814 mg	23,87	23,46 % C
H_2O:	0,695 mg	1,78	1,57 % H

Brom Einwaage: 0,0906 g, Verbr.: 14,1 ml 0,05 n $AgNO_3$

62,25 62,45 % Br

63 Aus 3-Bromcyclopenten-2 ol-2 on-1

12 g 3-Bromcyclopenten-2 ol-2 on-1 werden in 200 ml Äther gelöst. Bei Raumtemperatur werden unter Rühren 10,8 g Brom so langsam zugetropft, daß die Bromfarbe eben verschwindet. Dann zieht man das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab, der Rückstand fällt sofort kristallin an. Er wird mit etwas Tierkohle vermischt am Heißextraktor aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert.

Man erhält so 16 g Dibromverbindung, das sind 92,4 % d.Th. Die höchste Ausbeute war 97,2 %. Das Produkt schmilzt bei 155° und gibt mit den oben beschriebenen Produkten keine Schmelzpunktsdepression.
Die indirekte Enolbestimmung nach K.H. Meyer lieferte wieder 100 % Enolgehalt.

Einwaage: 0,1100 g
Verbr.: 8,6 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$

$$E = \frac{8,6 \cdot 255,93}{2 \cdot 0,1100 \cdot 100} = 100,04\ \%\ \text{Enol}$$

Das Infrarotspektrum: 3,5-Dibromcyclopenten-2 ol-2 on-1
Einwaage: 1,5 mg/1 g KBr

Bei 3310 cm^{-1} eine breite Bande der chelatisierten OH -Gruppe. Die CH-Valenzschwingungen zeigen nur ganz schwache Banden bei 3000 und 2900 cm^{-1}. Sehr ausgeprägt ist das konjugierte -C=C-C=O -System, das eine breite Bande bei 1720 cm^{-1} für die C=O -Gruppe und eine Bande bei 1648 mit Schulter bei 1654 cm^{-1} für die C=C -Gruppe zeigt. CH -Deformationsschwingungen liegen bei 1360 cm^{-1}. Möglicherweise kommt eine sehr schwache Schulter bei 1372 cm^{-1} der tertiären CH -Schwingung an C-Atom 5 zu. Im Bereich der C-O -Valenz- und CH -Deformationsschwingungen finden wir Banden bei 1300, 1269, 1228 und 1114 mit Schulter bei 1139 cm^{-1}.
Schwache Banden finden wir ferner bei 1065, 887, 768 und 678 cm^{-1}.
Die C-Br -Schwingung wurde leider nicht aufgenommen. Wahrscheinlich liegt sie auch im Bereich von 640 - 660 cm^{-1}.

7 Darstellung von 3,5,5-Tribromcyclopenten-2 ol-2 on-1

71 Aus α-Acetoxycyclopentanon

Zu 50 g α-Acetoxycyclopentanon in 300 ml Äther tropft man unter Rühren bei Zimmertemperatur 169 g Brom in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff (3 Mol Brom).
Diese Lösung läßt man über Nacht stehen, zieht dann das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab, versetzt den Rückstand mit 100 ml Tetrachlorkohlenstoff und saugt die Kristalle ab.
Aus der Mutterlauge kristallisieren noch weitere Anteile.
Das so gewonnene Produkt wird mit Tierkohle vermischt am Heißextraktor aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert.
Insgesamt erhält man so 39 g Tribromprodukt, das sind 33 % d.Th.
Smp.: 155°
Man kann die Ausbeute auf ca. 60 % erhöhen, wenn man mit 4 Mol Brom umsetzt.
Die theor. Werte der Analyse wurden berechnet für 3,5,5-Tribromcyclopenten-2 ol-2 on-1 $C_5H_3O_2Br_3$ (334,8).

Analyse 157

Einwaage: 4,574 mg	gef.	ber.
CO_2: 3,067 mg	18,31	17,93 % C
H_2O: 0,456 mg	1,11	0,90 % H

Brom Einwaage: 0,0681 g, Verbr.: 12,2 ml 0,05 n $AgNO_3$

71,65 71,60 % Br

MG Einwaage: 38,55 mg/5 ml Essigester
"ΔT" = 1190 Molarität = 0,0227

339,6 334,8

72 Aus Cyclopentandionenolacetat

Zu 25 g Cyclopentandionenolacetat in 250 ml Äther tropft man unter Rühren bei Zimmertemperatur 85,7 g Brom in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff und läßt über Nacht stehen.
Am anderen Morgen zieht man das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab, versetzt den Rückstand mit Tetrachlorkohlenstoff und saugt ab.
Aus der Mutterlauge kristallisieren noch weitere Anteile. Das so gewonnene Produkt wird mit Tierkohle vermischt am Heißextraktor aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Man isoliert so 51 g, das sind 85 % d.Th.
Smp.: 155°

73 Aus 3-Bromcyclopenten-2 ol-2 on-1

10 g 3-Bromcyclopenten-2 ol-2 on-1 werden in 100 ml Äther mit 18 g Brom in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Die Lösung wird über Nacht stehen gelassen und dann im Wasserstrahlvakuum zur Trockne eingeengt, die zurückbleibende feste Kristallmasse aus Tetrachlorkohlenstoff am Heißextraktor umkristallisiert. Man erhält so 18 g Tribromprodukt, das sind 92,5 % Ausbeute.
Smp.: 155°

Die Tribromverbindung schmilzt, wie auch die Mono- und Dibromverbindung bei 155°.
Alle drei Produkte geben untereinander Schmelzpunktsdepression um ca. 25 - 30°.
Sollten bei der Herstellung dieser Bromverbindungen Gemische anfallen, so kann man, da eine Trennung durch Kristallisation nicht möglich ist, derartige Gemische zum Tribromkörper weiterbromieren.

58

Dazu löst man 10 g Gemisch in etwa 100 ml Äther und versetzt mit einem Überschuß Brom. Zuviel Brom reagiert mit Äther, und bromierter Äther gibt ein Äther-Brom-Addukt, das als rotes Öl anfällt. Dieses rote Öl siedet im Wasserstrahlvakuum bei 34 - 38°, läßt sich also leicht vom Tribromkörper abtrennen.
Genau so lassen sich Vor- und Nachläufe der Destillation von α-Acetoxycyclopentanon und Cyclopentandionenolacetat noch zu 3,5,5-Tribromcyclopenten-2 ol-2 on-1 bromieren.

Enolbestimmung nach K.H. Meyer:

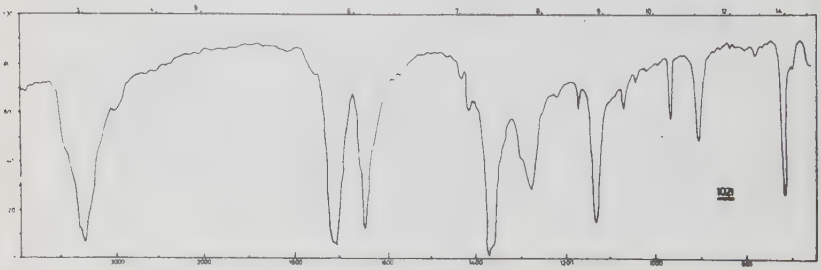
Einwaage: 0,2788 g
Verbr.: 16,85 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$
= 101,01 % Enol

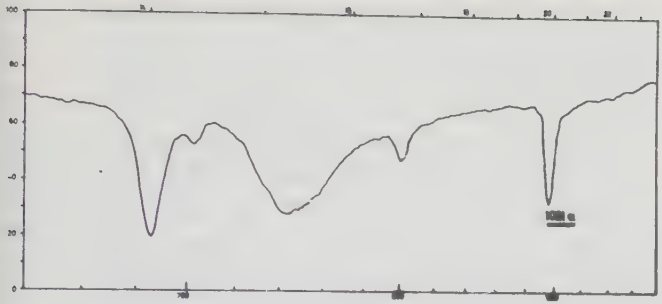
Titration mit Lauge:

Einwaage: 0,0527 g
Verbr.: 3,2 ml 0,05 n NaOH
= 102,2 % Enol

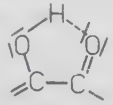
Dieser Wert mußte höher ausfallen, weil der Endpunkt der Reaktion nicht gut erkennbar ist. Nach den ersten Tropfen Lauge bildet sich das gelb gefärbte Natriumsalz, zum anderen ist unter diesen Bedingungen bereits mit einer Verseifung des Bromkörpers zu rechnen.

IR-Spektrum von 3,5,5-Tribromcyclopenten-2 ol-2 on-1
Einwaage: 2,6 mg/1 g KBr

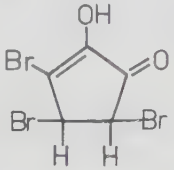




Eine Bande bei 3240 mit Schulter bei 3300 cm^{-1} kommt der chelatisierten OH -Gruppe zu.
Die CH -Valenzschwingung liegt bei 2900 cm^{-1}.
Die C=O -Gruppe zeigt eine breite Bande bei 1692 - 1710 cm^{-1}, konjugiert dazu die C=C -Doppelbindung bei 1630 cm^{-1}. Die Bande bei 1360 cm^{-1} deuteten wir früher als Kombinationsschwingung der Gruppe



Damit fehlten CH_2-Deformationsschwingungen, und wir nahmen daher die Struktur der Tribromverbindung folgendermaßen an:



XLIII

Diese Annahme müssen wir berichtigen. Die Schwingung bei 1360 cm^{-1} ist die CH_2 -Deformationsschwingung. Bei der Aufnahme der Substanz im Beckmann Spectrophotometer "Model 1 R 7" liegt diese Bande bei 1362 - 1365 cm^{-1}. Die Dibromverbindung zeigt diese Bande bei 1360 cm^{-1}, die Monobromverbindung bei 1380 cm^{-1}.

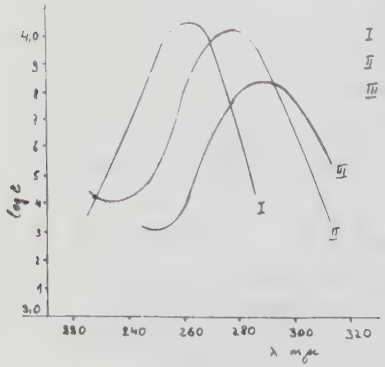
Tertiäre CH -Schwingungen müßten bei höheren Wellenzahlen liegen, und damit ist Formel XLIII falsch. Ein chemischer Nachweis dafür schlug fehl, weil bei allen Oxydationsreaktionen HBr abgespalten wird. Diese Tatsache ließ uns ein NMR-Spektrum aufnehmen. Im Gebiet der OH -Deformations- und C-O -Valenzschwingungen finden wir Banden bei 1267 cm^{-1} mit einer schwachen Schulter bei 1289 cm^{-1}, ferner 1127 und 1162 cm^{-1}. Banden bei 901 und 963 cm^{-1} können Gerüstschwingungen sein, Banden bei 699 und 718 cm^{-1} können mit der cis-Olefingruppierung zusammenhängen.
Die CBr -Schwingung liegt bei 658 cm^{-1}.

NMR-Spektrum
Einwaage: 105,8 mg/0,4 ml Hexadeuteroaceton

Das NMR-Spektrum zeigt für die CH_2 -Gruppe ein scharfes, nicht aufgespaltenes Signal bei $\tau = 5{,}9$ PPM.

Das UV-Spektrum; Lösungsmittel: Methanol

Mit zunehmender Bromsubstitution ergibt sich eine Verschiebung um 15 bzw. 12 mμ nach längeren Wellen und gleichzeitig eine Abnahme der Extinktion.



	λ_{max}	$\log \varepsilon$
I	262	4,06
II	277	4,03
III	289	3,85

Konz. in Mol/ltr
I: $7{,}63 \cdot 10^{-5}$
II: $7{,}64 \cdot 10^{-5}$
III: $7{,}47 \cdot 10^{-5}$

I = 3-Bromcyclopenten-2 ol-2 on-1
II = 3,5-Dibromcyclopenten-2 ol-2 on-1
III = 3,5,5-Tribromcyclopenten-2 ol-2 on-1

8 Oxydation von 3-Bromcyclopenten-2 ol-2 on-1

1 g 3-Bromcyclopenten-2 ol-2 on-1 wird in 15 ml Dioxan gelöst mit 5 ml Wasser und 100 mg CrO_3 versetzt. Diese Lösung wird im Eisbad auf 0 - 5° gekühlt. Unter Rühren tropft man dann 2 ml 30 %iges Hydroperoxyd in 5 ml Wasser langsam zu. Am anderen Morgen sättigt man die Lösung mit $(NH_4)_2SO_4$ und schüttelt mit Äther aus. Der Äther wird mit Na_2SO_4 getrocknet und im Wasserstrahlvakuum abgezogen, der Rückstand aus Essigester umkristallisiert. Man erhält so 0,5 g Bernsteinsäure, das sind 75 % d.Th.
Smp.: 184°
Mischschmelzpunkt mit authentischem Material: 184°

9 Darstellung von 3-Brom-2-methoxycyclopenten-2 on-1

12,5 g 3-Bromcyclopenten-2 ol-2 on-1 werden mit 500 ml abs. Benzol übergossen. Dabei bleibt ein Teil ungelöst. Bei Zimmertemperatur wird eine gut getrocknete Lösung von 2,5 g Diazomethan in 137 ml Benzol langsam unter Umschütteln zugegeben. Während der Reaktion löst sich die Monobromverbindung auf. Man läßt 48 Stunden stehen, destilliert dann das Lösungsmittel im Wasserstrahl-, den Rückstand im Hochvakuum. Dabei geht die Hauptmenge bei 73 - 75°/0,5 mm über. Man erhält 6,5 g, das sind 60 % d.Th.
Die theor. Werte der Analyse wurden berechnet für 3-Brom-2-methoxycyclopenten-2 on-1 $C_6H_7O_2Br$ (191,0).

Analyse 81/5

Einwaage: 6,821 mg	gef.	ber.
CO_2: 9,501 mg	38,01	37,71 % C
H_2O: 2,374 mg	3,89	3,70 % H

Brom Einwaage: 0,0665 g, Verbr.: 7,0 ml 0,05 n $AgNO_3$

42,10 41,83 % Br

91 Herstellung des Semicarbazons von 3-Brom--2-methoxycyclopenten-2 on-1

1 ml 3-Brom-2-methoxycyclopenten-2 on-1 wird in wenig Alkohol gelöst, bis zum Entstehen einer Trübung Wasser zugesetzt und mit 1 Tropfen Alkohol diese Trübung wieder aufgehoben. Diese Lösung wird im Wasserbad zum Sieden erhitzt, 1 g Semicarbazidhydrochlorid und 1,5 g Natriumacetat in 10 ml Wasser zugegeben. Diese Mischung wird noch 1/2 Stunde lang am siedenden Wasserbad erhitzt und dann über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag saugt man ab und kristallisiert aus Alkohol um.

Schmelzverhalten:
Ab 150° braun werdend, zersetzt sich das Produkt bei ca. 220°.

Die theor. Werte der Analyse wurden berechnet für das Semicarbazon des 3-Brom-2-methoxycyclopenten-2 on-1
$C_7H_{10}O_2N_3Br$ (248,1).

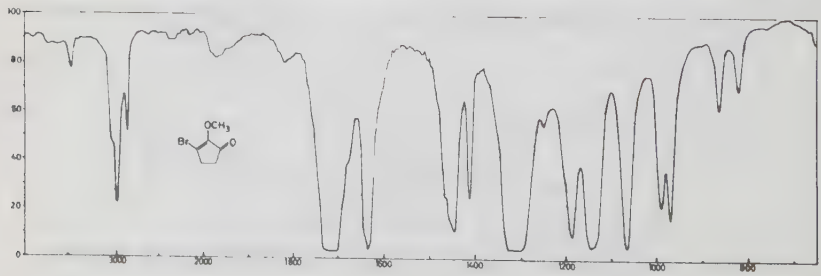
Analyse 147/2

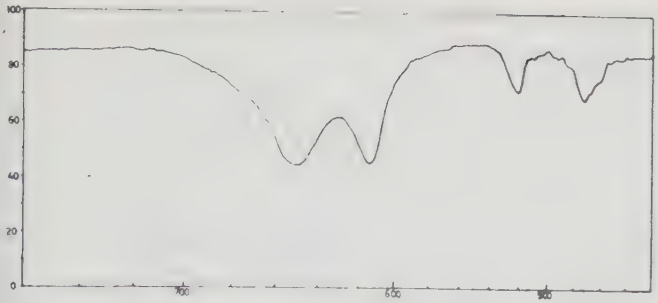
		gef.	ber.
Einwaage:	4,584 mg		
CO_2:	5,741 mg	34,18	33,88 % C
H_2O:	1,744 mg	4,25	4,07 % H

Stickstoff Einwaage: 2,638 mg = 0,397 ml N 734 mm/25°
16,73 16,93 % N

Brom Einwaage: 0,0487 g, Verbr.: 3,9 ml 0,05 n $AgNO_3$
32,02 32,21 % Br

IR-Spektrum von 3-Brom-2-methoxycyclopenten-2 on-1





Eine schwache Bande bei 3450 cm^{-1} kann nur die Valenzschwingung einer OH -Gruppe sein. Möglicherweise war das Produkt mit ganz wenig Ausgangsmaterial verunreinigt. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß die im Molekül noch vorhandene C=C -Gruppe in geringem Umfang zu enolisieren vermag. Banden bei 2975 und 2851 cm^{-1} sind CH -Valenzschwingungen. Die C=O -Schwingung zeigt eine breite Bande von 1700 - 1740 cm^{-1}. Die dazu konjugierte C=C -Doppelbindung schwingt bei 1644 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1652 cm^{-1}.
Bei 1412 und 1446 cm^{-1} mit Schultern bei 1455 und 1465 cm^{-1} CH -Deformationsschwingungen der CH_3 -Gruppe, bei 1294 - 1328 cm^{-1} der CH_2 -Gruppen des 5-Rings.
Im Bereich der C-C -Valenz- und OH -Deformationsschwingungen findet man Banden bei 1186, 1146 und 1066 cm^{-1}.
Weitere Banden sind bei 988 und 970 cm^{-1}, 862 und 820 cm^{-1}.
Die C-Br -Schwingungen liegen bei 614 und 650 cm^{-1}.

10 Herstellung von 2-Methoxy-3,5-dibromcyclopenten-2 on-1

5 g 3,5-Dibromcyclopenten-2 ol-2 on-1 werden in 100 ml abs. Äther bei 0 - 5° mit einer gut getrockneten Lösung von 0,9 g Diazomethan in 97 ml Äther versetzt. Nach 12 Stunden wird der Äther im Wasserstrahlvakuum abgezogen, der Rückstand im Hochvakuum destilliert, dabei geht die Hauptmenge bei 97 - 100°/0,6 mm über.

11 Darstellung von 2-Methoxy-3,5,5-tribrom-cyclopenten-2 on-1

8 g 3,5,5-Tribromcyclopenten-2 ol-2 on-1 in 50 ml abs. Äther werden bei 0 - 5° langsam mit einer gut getrockneten Lösung von 1,2 g Diazomethan in 62 ml Äther versetzt. Nach 12 Stunden wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen, der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Dabei geht die Hauptmenge bei 117 - 120°/0,1 mm über.
Die in Äther dargestellten Verbindungen waren mit einem braunen Harz verunreinigt, das sich bei der Destillation teilweise zersetzte. So konnten diese kleinen Mengen nicht in genügender Reinheit erhalten werden. Aus diesem Grunde fehlen Analysenwerte und Ausbeuteangaben. Wahrscheinlich erhält man reinere Verbindungen, wenn man die Verätherung mit Diazomethan in Benzol durchführt, wie es für die Monobromverbindung beschrieben wurde. Dabei ist zu berücksichtigen, daß man in Benzol einen größeren Überschuß an Diazomethan anwenden muß (ca. 20 - 30 %).

12 Darstellung von Reduktinsäure

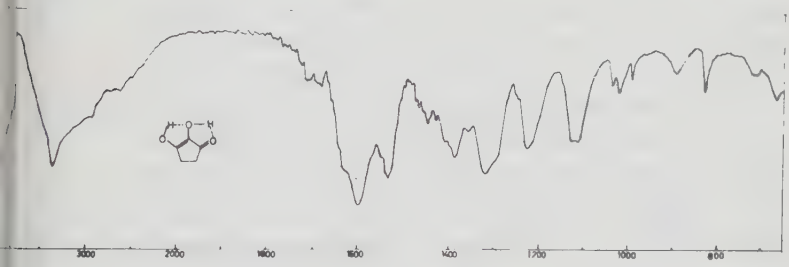
10 g 3-Bromcyclopenten-2 ol-2 on-1 werden in 60 ml 5 %iger Schwefelsäure unter CO_2 -Schutzgas 10 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt.
Nach dem Abkühlen wird mit Ammoniumsulfat gesättigt und mit wenig Äther versetzt. Dabei fällt meist schon ein Teil der Reduktinsäure an. Die schwarzen Kristalle werden abfiltriert und die Mutterlauge am Kutscher-Steudel-Extraktor mit Äther extrahiert. Der Äther wird mit Natriumsulfat getrocknet und im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Der Rückstand wird in Aceton gelöst, filtriert und im Exsikkator über Silicagel eindunsten lassen.

Sollte der dann verbleibende Rückstand nicht kristallisieren, so preßt man auf Ton ab.
Die Reduktinsäure wird aus Alkohol oder Alkohol/Essigester umkristallisiert. Man erhält so 4,5 g Reduktinsäure, das sind 69,1 % d.Th.
Smp.: 209°
Mischschmelzpunkt mit authentischem Material: 209°
Die theor. Werte der Analyse wurden berechnet für 2,3-Dihydroxycyclopenten-2 on-1 (Reduktinsäure) $C_5H_6O_3$ (114,1).

Analyse 155

Einwaage:	4,895 mg	gef.	ber.
CO_2:	9,466 mg	52,78	52,62 % C
H_2O:	2,361 mg	5,39	5,31 % H

Das IR-Spektrum:



Bei 3320 cm^{-1} die OH -Valenzschwingung, bei 2935 und 2625 cm^{-1} die CH -Valenzschwingungen.
Die C=O -Doppelbindung zeigt eine breite Bande bei 1600 cm^{-1} mit Schultern bei 1612, 1628 und 1638 cm^{-1}, die C=C -Doppelbindung zeigt eine breite Bande bei 1543 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1552 cm^{-1}.
CH -Deformationsschwingungen liegen bei 1385 cm^{-1}.
OH -Deformations- und C-O -Valenzschwingungen finden wir bei 1320, 1228 und 1110 - 1123 cm^{-1}.
Weitere Banden liegen bei 1038, 1020 und 990 cm^{-1}, ferner 890, 828 und 665 cm^{-1}.

13 Darstellung von Ketoreduktinsäure

10 g 3,5,5-Tribromcyclopenten-2 ol-2 on-1 werden in 600 ml 5 %iger Schwefelsäure unter CO_2 -Schutzgas auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach 52 Stunden, wenn alles Brom ionogen ist, läßt man abkühlen, sättigt mit Ammoniumsulfat und extrahiert am Kutscher-Steudel-Extraktor mit Äther. Nach jeweils 12 Stunden wird der Äther gewechselt und dies viermal wiederholt. Den Äther trocknet man mit Na_2SO_4 und destilliert ihn im Wasserstrahlvakuum ab. Der Rückstand wird in Aceton aufgenommen, filtriert, erneut mit Natriumsulfat getrocknet und im Exsikkator über Silicagel eindunsten lassen. Das daraus resultierende dunkle Öl wird zur Kristallisation auf Ton abgepreßt.
Man erhält 2 g Rohprodukt, das sind 52,3 % d.Th.
Die Substanz wird aus Alkohol, dem etwas Essigester zugesetzt ist, mehrmals umkristallisiert.
Smp.: 209°, farblose Kristalle
Die theor. Werte der Analyse wurden berechnet für 2,3-Dihydroxycyclopenten-2-dion-1,4 (Ketoreduktinsäure) $C_5H_4O_4$ (128,1).

Analyse 239/2

		gef.	ber.
Einwaage:	4,945 mg		
CO_2:	8,550 mg	47,19	46,88 % C
H_2O:	1,374 mg	3,10	3,15 % H

Enolbestimmung nach K.H. Meyer:

Einwaage: 0,0389 g
Verbr.: 6,4 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$
= 100,2 % Enol

Äquivalentgewicht:
Einwaage: 7,5 mg
Verbr.: 2,4 ml 0,05 n NaOH
62,5 64,1

Reduktionsäquivalent:

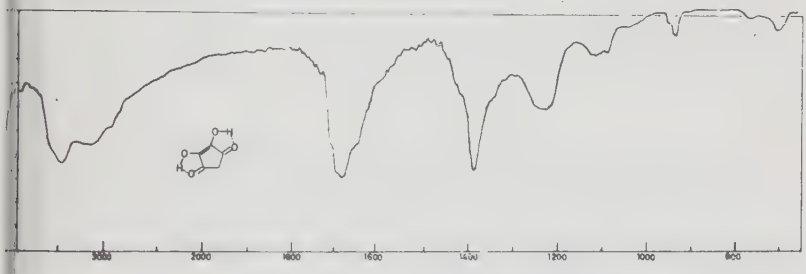
11,3 mg Ketoreduktinsäure wurden mit 50 ml Phosphatpuffer p_H 7 übergossen und sofort mit 0,05 n Jodlösung auf bleibende Blaufärbung titriert.

Verbr.: 6,8 ml 0,05 n J_2

gef. 68,4 ber. 64,1

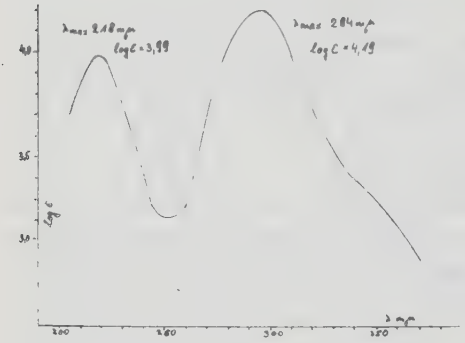
Das entspricht 103,3 % Redukton.

Das IR-Spektrum
Einwaage: 1,0 mg/1 g KBr



Bei 3480 cm^{-1} die OH -Valenzschwingung, CH -Schwingungen bei 3120 und 2920 cm^{-1}.
Das O=C-C=C-C=O -Doppelbindungssystem zeigt eine Bande bei 1682 cm^{-1} mit Schultern bei 1688, 1703, 1650, 1642 und 1621 cm^{-1}.
Die CH_2 -Gruppe zeigt eine Deformationsschwingung bei 1385 cm^{-1}.
Eine Bande bei 1225 cm^{-1} ist die Deformationsschwingung der OH -Bindung, eine weitere bei 1115 und 1090 cm^{-1} die Valenzschwingung der C-O -Gruppe.
Ferner finden sich Banden bei 935 und 705 cm^{-1}.

Das UV-Spektrum zeigt 2 Banden, eine bei 218 mμ mit $\log \varepsilon = 3{,}99$, die andere bei 294 mμ mit $\log \varepsilon = 4{,}19$.
Lösungsmittel: Methanol; Konz.: $8{,}19 \cdot 10^{-5}$ Mol/ltr



Das Redoxpotential E_h

Die Meßanordnung weicht von der, die G. Hesse und G. Krehbiehl[37] benutzten, ab.
Zur p_H-Bestimmung benutzten wir eine Glas/Ag/AgCl -Einstabmeßkette und den Metrohm Potentiographen E 336.
Die Redoxspannung wurde mit einer Kalomelelektrode (gesättigt) gegen eine Platinelektrode mit dem Labor-p_H-Meter CpH 21-1 der Firma Hartmann & Braun, Frankfurt/Main, gemessen. So konnten p_H-Wert und Redoxspannung nebeneinander bestimmt werden.
Die Messung wurde durchgeführt am Titrationszusatz zum Metrohm-Gerät mit Magnetrührer. Es wurden jeweils 25 ml 0,05 m wässrige Lösung bei 19° untersucht.
Zur Umrechnung auf Redoxpotentiale, bezogen auf die Wasserstoffelektrode H_2 0,0, wurde der Betrag von 249,0 mV[38] zu unseren Meßergebnissen addiert.

Allgemeine Bemerkungen

Sämtliche in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel wurden über bas. Aluminiumoxid (Woelm) Akt. I gereinigt.
Methanol und Alkohol wurden über CaO destilliert, Eisessig und Brom durch einfache Destillation gereinigt.

Als UV-Spektrometer stand ein Beckmann Spektrophotometer Modell DB zur Verfügung.
Für die Aufnahme der IR-Spektren, mit dem Doppelstrahlmonochromator Nr. 80 der Fa. E. Leitz, Wetzlas, möchte ich den Herren Dipl.-Chem. Dr. A. Hoffmann und Dipl.-Chem. Dr. A. Haag, sowie Frl. R. Schmidt herzlich danken.

Die Molekulargewichte bestimmte Herr Dipl.-Chem. G. Bittner an einem Dampfdruckosmometer Nr. 301 A der Fa. Mechrolab, wofür ich ihm an dieser Stelle herzlich danke.

Herrn H. Zankl, Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, danke ich für die Anfertigung der Elementaranalysen.

Literaturverzeichnis

1 S. Cohen, J.R. Lacher u. J.D. Park
J. Amer. chem. Soc. 81/ 3480 (1959)

2 J.D. Park, S. Cohen u. J.R. Lacher
J. Amer. chem. Soc. 84/ 21919 (1962)

3 Mitsuo Ito u. R. West
J. Amer. chem. Soc. 85/ 2580 (1963)

4 W. Mayer u. R. Weiss
Angew. Chemie 68/ 680 (1956)

5 K. Hafner et al.
Chem. Ber. 94/ 2909 (1961)

6 W. Dieckmann
Ber. dtsch. chem. Ges. 27/ 955 (1894)

7 W. Dieckmann
Ber. dtsch. chem. Ges. 30/ 1471 (1897)
Ber. dtsch. chem. Ges. 35/ 3208 (1902)

8 H.L. Riley, J.F. Morey u. N.A.Ch. Friend
J. Chem. Soc. (London) (1932) 1875

9 K.I.M. Noury & van der Lande N.V.
Holländisches Patent Nr. 85279
(16. Sept. 1946)
Chem. Abstracts 41/ P 4807 i (1947)

10 A. Kötz u. Mitarb.
Liebigs Ann. Chem. 400/ 47 (1913)

11 M.S. Newmann, M.D. Farbman u. H. Hisper
Org. Syntheses 25/ 22-4

12 H.W. Wanzlick u. E. Peiler
Chem. Ber. 89/ 1046 (1956)

13 H.W. Wanzlick u. G. Gollmer
Chem. Ber. 88/ 281 (1955)

14 F. Ramirez u. R.J. Bellet
J. Amer. chem. Soc. 76/ 491 (1954)

15 Ping-Yuan Yeh, Hsing-Chien Hsiu, Su-Yen Liu u. Pik-Kua Chang
Chemistry (Taiwan) (1955) 317-23
Chem. Abstracts 50/ 11250 g (1956)

16 G. Hesse u. E. Bücking
Liebigs Ann. Chem. 563/ 31-7 (1949)

17 C. Rappe Acta chem. Scand 19/ 270-2 (1965)

18 G. Hesse u. F. Urbanek
Chem. Ber 91/ 2733 (1958)

19 A. Faworskii u. W. Boshowski
J. d. Russ. Phys. Chem. Ges. 50/ 582 (1917)

20 G. Hesse u. H. Friedrich
Dipl.-Arbeit, Universität Erlangen 1961

21 J.D. Knight u. D.J. Cram
J. Amer. chem. Soc. 73/ 4136-8 (1951)

22 F. Petueli Mh. Chem. 83/ 758 (1952)

23 H.W. Wanzlick u. W. Sucrow
Chem. Ber. 91/ 2727 (1958)

24 G. Kittel u. J.P. Tsukervanik
J. Allg. Chem. (russ) 20/ 315 (1950)
Centralbl. 64/ 3150 (1952)

25 G. Hesse u. K. Breig
Liebigs Ann. Chem. 592/ 120 (1955)

26 H.J.H. Fenton
J. Chem. Soc. (London) 65/ 899 (1894)

27 H. Meerwein
J. prakt. Chem. 147/ 257 (1937)
J. prakt. Chem. 147/ 278 (1937)

28 T. Reichstein u. R. Oppenauer
Helv. chim. Acta 17/ 393 (1934)

29 M. Mugdan u. D.P. Young
J. Chem. Soc. (London) (1949) 2988

30 R. Rappo et al.
J. org. Chemistry 21/ 478 (1956)

31 G. Hesse, G. Krehbiehl u. F. Rämisch
Liebigs Ann. Chem. 592/ 137-45 (1955)

32 O. Wallach Liebigs Ann. Chem. 414/ 296 (1916)

33 J.M. Conia u. J. Salaun
Bl. Nr. 8 (1964) S. 1957-63

34 G. Hesse u. H. Grüne
Dipl.-Arbeit H. Grüne, Universität
Erlangen, 1958

35 K.H. Meyer Houben Weyl Anal. Methoden II, 389 (1951)
Ber. dtsch. chem. Ges. 44/ 2720 (1911)

36 C.A. De Puy u. E.F. Zaweski
J. Amer. chem. Soc. 79/ 3923 (1957)

37 G. Hesse u. G. Krehbiehl
Liebigs Ann. Chem. 592/ 137 (1955)

38 Küster-Thiel-Fischbeck
Logarithmische Rechentafeln
W. de Gruyter & Co., Berlin
74. - 83. Aufl. 1958, S. 136 Tab. 8,3

Lebenslauf

Mein Name ist Herbert F r i e d r i c h.
Am 29. März 1932 wurde ich als dritter Sohn des Landwirts Franz F r i e d r i c h und seiner Ehefrau Angela, geb. Lehmann, in Bad Groß-Ullersdorf (Sudetenland) geboren.

Ab 1. September 1938 besuchte ich die dortige Volksschule und seit 1. September 1942 die Hauptschule zu Bad Groß-Ullersdorf. Ende April 1945 wurde unsere Schule wegen Frontnähe geschlossen.

Im Zuge der Ausweisung der Sudetendeutschen kam ich im November 1946 nach Oberstaufen/Allgäu.
Ab September 1947 besuchte ich die Oberrealschule in Oberstdorf/Allgäu, ab Ostern 1949 die Oberrealschule am Gymnasium mit Oberrealschule in Günzburg und erhielt am 17. Juli 1952 mein Reifezeugnis.

Im Sommersemester 1953 begann ich das Studium der Chemie an der erweiterten Phil.-Theol. Hochschule in Bamberg und setzte es im Wintersemester 1954/55 an der Universität Erlangen fort.
Am 16. Dezember 1955 legte ich hier die Diplomchemiker-Vorprüfung ab, die Diplomchemiker-Hauptprüfung am 20. April 1961.
Im August 1961 begann ich die vorliegende Arbeit.
Am 1. Mai 1958 wurde ich Vorlesungsassistent am Institut für Organische Chemie und verlegte meinen ständigen Wohnsitz nach Erlangen.

Seit dem 27. November 1962 bin ich verheiratet.

Offset-Fotodruck
- W. Hagl, Erlangen, Brüxer Straße 9, (Nähe Röthelheimbad) Telefon 15336 -

Offset - Fotodruck
- W. Hogl, Erlangen, Brüxer Straße 9, (Nähe Röthelheimbad) Telefon 15336 -